



EVALUACIÓN DE LA CONTAMINACIÓN EN LA RÍA DEL TINTO A LO LARGO DE COLUMNAS SEDIMENTARIAS

María del Caño Mármol

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

Modalidad: Investigación

Septiembre / 2024

Directores:

Dr. Juan Pedro Bolívar Raya

Dr. Alejandro Barba Lobo

Juan Pedro Bolívar Raya, con DNI: 30451377K, Catedrático de Universidad, y Alejandro Barba Lobo, DNI: 53342428T, Investigador postdoctoral en la Univerdad de Güttemberg,

INFORMAN:

Que el trabajo titulado “EVALUACIÓN DE LA CONTAMINACIÓN EN LA RÍA DEL TINTO A LO LARGO DE COLUMNAS SEDIMENTARIAS”, presentado por María del Caño Mármol, con D.N.I.: 51184212N, ha sido realizado en bajo nuestra dirección, y AUTORIZAMOS su presentación y defensa como Trabajo Fin de Máster (Modalidad: “Investigación”), para el Máster Universitario en Tecnología Ambiental de la Universidad de Huelva.

En Huelva, a 16 de Septiembre de 2024

Fdo: Juan Pedro Bolívar Raya

Alejandro Barba Lobo

RESUMEN

El estuario de Huelva ha estado expuesto a múltiples episodios de contaminación que han contribuido significativamente a su degradación ambiental. Entre los principales focos de contaminación se encuentran el drenaje ácido de minas (ADM) proveniente de las cuencas mineras de los ríos Tinto y Odiel, las balsas de fosfoyeso ubicadas en la margen derecha de la ría del Tinto, así como el impacto del polo industrial químico de Huelva. El objetivo de este trabajo ha sido evaluar el grado de contaminación a lo largo de una columna sedimentaria del estuario del Tinto colindante con la zona 2 de las balsas de fosfoyeso, con el fin de analizar la evolución temporal de los procesos contaminantes acaecidos en la zona sedimentaria que representa.

Se ha seleccionado el estuario del río Piedras como sistema sedimentario de referencia, ya que es estuario más cercano a Huelva con un sustrato y geoquímica similares, para el cual se ha demostrado previamente un impacto antropogénico despreciable, lo que ha permitido disponer de un fondo fiable para el análisis de los resultados del estuario del Tinto.

Los resultados obtenidos muestran que la granulometría de los sedimentos en los sistemas estudiados es comparable, predominando limos y arcillas, como es característico en los entornos estuarinos. En la columna sedimentaria del río Tinto, situada en la orilla adyacente de la zona central de las balsas de fosfoyeso, se han detectado elevadas concentraciones de elementos como fósforo (P), uranio (U), zinc (Zn), arsénico (As), cobre (Cu) y plomo (Pb), sobre todo, en las capas más profundas. Estos elementos se asocian al auge de la actividad industrial de las fábricas de producción de ácido fosfórico, materia prima de los fertilizantes fosfatados, así como al impacto del drenaje ácido de minas (ADM). A medida que se avanza hacia la superficie, las concentraciones disminuyen, lo que se atribuye a las medidas de remediación implementadas en los últimos años, aunque los niveles siguen siendo muy superiores a los de referencia en suelos no contaminados.

El estudio de radionucleidos indica que el ^{238}U , altamente soluble en un medio ácido y oxidante, está presente tanto por contaminación directa en el pasado como por filtraciones recientes a través de lixiviados. En contraste, radionucleidos menos móviles y solubles, como el ^{226}Ra y el ^{210}Po , se encuentran principalmente en las épocas más antiguas de contaminación directa por vertidos de fosfoyeso. La serie del ^{323}Th no muestra signos de enriquecimiento.

En general, se observa en las capas más superficiales de la columna sedimentaria (primeros 20 cm) una reducción notable, que está en torno al 70%, respecto a capas más profundas (unos 20-50 cm), que corresponden a épocas cuando se realizaban vertidos directos a la ría del Tinto. Sin embargo, los niveles actuales siguen estando un orden de magnitud por encima del fondo para estuarios de la provincia de Huelva, lo que refleja el impacto persistente de las actividades industriales y mineras sobre el estuario de Huelva.

ABSTRACT

The Huelva estuary has been exposed to multiple pollution episodes that have significantly contributed to its environmental degradation. The main sources of contamination are the acid mine drainage (AMD) from the mining basins of the Tinto and Odiel rivers, the phosphogypsum ponds located on the right bank of the Tinto estuary, as well as the impact of the chemical industrial complex of Huelva. The aim of this work has been to evaluate the degree of contamination along a sediment core from the Tinto estuary adjacent to the phosphogypsum pond zone 2, in order to analyze the temporal evolution of contaminating processes that occurred in the sedimentary zone represented.

The Piedras River estuary was selected as the reference sedimentary system, as it is the estuary closest to Huelva with a similar substrate and geochemistry, and it has been previously demonstrated to have negligible anthropogenic impact. This has allowed us to use it as a reliable background for analyzing the results from the Tinto estuary.

The results show that the grain size of sediments in the studied systems is comparable, with silts and clays predominating, as is characteristic in estuarine environments. In the sediment core of the Tinto River, located on the bank adjacent to the central area of the phosphogypsum ponds, high concentrations of elements such as phosphorus (P), uranium (U), zinc (Zn), arsenic (As), copper (Cu), and lead (Pb) were detected, particularly in the deeper layers. These elements are associated with the peak of industrial activity in the production of phosphoric acid, the raw material for phosphate fertilizers, as well as with the impact of acid mine drainage (AMD). As we move towards the surface, concentrations decrease, which is attributed to the remediation measures implemented in recent years, although levels remain significantly higher than reference levels in uncontaminated soils.

The study of radionuclides indicates that ^{238}U , which is highly soluble in an acidic and oxidizing environment, is present due to both direct contamination in the past and recent infiltration through leachates. In contrast, less mobile and soluble radionuclides, such as ^{226}Ra and ^{210}Po , are mainly found in older periods of direct contamination from phosphogypsum discharges. The ^{323}Th series shows no signs of enrichment.

Overall, in the upper layers of the sediment core (first 20 cm), a notable reduction of around 70% is observed compared to deeper layers (about 20-50 cm), which correspond to times when direct discharges into the Tinto estuary were taking place. However, current levels remain an order of magnitude above the background for estuaries in the province of Huelva, reflecting the persistent impact of industrial and mining activities on the Huelva estuary.

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a todas aquellas personas que han sido un apoyo en la realización de este trabajo, y a lo largo de mi formación en el Máster en Tecnología Ambiental.

En primer lugar, agradecer profundamente a mis tutores, el Dr. Juan Pedro Bolívar Raya y el Dr. Alejandro Barba, de la Universidad de Huelva y del Departamento de Recursos Naturales y Medio Ambiente (RENSMA). Este trabajo es fruto de su paciencia y dedicación a mi persona, así como de una ilusión recíproca por descubrir y aprender a ver más allá. Estoy muy agradecida por todo lo aprendido y su calidad humana.

Agradezco también al director del máster, el Dr. Rafael Torronteras, por su amabilidad y por velar siempre por nosotros, sus alumnos.

Asimismo, agradecer a todas las personas cuyos trabajos e investigaciones previas me han enseñado y proporcionado una base para desarrollar las discusiones y conclusiones de este estudio.

Finalmente, gracias a mis amigos y a mi familia, que son mi motivo para todo.

ÍNDICE

1. Introducción	1
1.1. Objetivos	6
2. Metodología	7
2.1. Muestreo y pretratamiento	7
2.2. Técnicas de medid.	8
2.2.1. Granulometría	9
2.2.2. Medidas por ICP.....	10
2.2.3. Espectrometría alfa con detectores de Si de tipo PIPS.	12
2.2.4. Control de calidad.....	16
2.3. Índices de contaminación	17
3. Resultados y discusión	20
3.1. Fondo Rio Piedras	20
3.1.1 Granulometría	20
3.1.2 Elementos Mayoritarios.....	22
3.1.3. Elementos minoritarios y trazas.....	26
3.1.4 Radionúclidos naturales emisores alfa	29
3.1.5 Elección del fondo.	33
3.2. Estuario del Tinto	37
3.2.1. Granulometría.....	37
3.2.2 Elementos mayoritarios.....	39
3.2.3 Elementos minoritarios y traza.....	43
3.2.4 Radionúclidos naturales.	47
3.2.5 Índice de geoacumulación (I_{geo}).....	52
3.2.6 Factores de enriquecimiento (FE).....	54
3.3. Discusión global	62
4. Conclusiones	65
5. Referencias	67
6. Anexos	73

Índice de Figuras

Figura 1. Ubicación de los testigos utilizados para el estudio, P-Río Piedras, T-Estuario del Tinto.	7
Figura 2. Imagen del testigo del río piedras (izquierda) junto con la muestra P1 (derecha).....	8
Figura 3. Imagen del testigo de las muestras T1 e imagen de la muestra T1-16.....	8
Figura 4. Equipo utilizado para el ICP-MS/OES <i>Agilent 7700 Series</i>	11
Figura 5. Esquema método radioquímico para el aislamiento de Po, Th y U.	14
Figura 6. Relación entre las medidas de ²³⁸ U obtenidas por espectrometría alfa frente a la obtenida por ICP-MS.	17
Figura 7. Distribución granulométrica de las muestras estudiadas del Río Piedras a las profundidades de 2, 16, 32 y 52 cm respectivamente, en orden creciente de izquierda a derecha. La última columna representa la media de las cinco muestras. Valores adjuntos en el Anexo 8.	21
Figura 8. Distribución de tamaños de las partículas para diferentes muestras a lo largo de la columna sedimentaria para el Río Piedras con un intervalo de confianza del 68% (una sigma), este se muestra con las líneas discontinuas en el gráfico.	22
Figura 9. Diagramas de caja de los elementos mayoritarios (%). Las líneas horizontales que delimitan la caja corresponden a los cuartiles Q1 y Q3, mientras que la situada en el interior es la mediana (Q2). ♦ Valores máximo y mínimo. + Media. o Valores atípicos. N = 25 muestras. Datos Anexo 3.	23
Figura 10. Variación de concentraciones en función de la profundidad para los elementos mayoritarios del río piedras. Se separan en dos gráficas para discernir con mayor claridad el perfil vertical y que la diferencia de escalas no opaque picos significativos.	25
Figura 11. Diagramas de caja de los elementos minoritarios (ppm). Las líneas horizontales que delimitan la caja corresponden a los cuartiles Q1 y Q3, mientras que la situada en el interior es la mediana (Q2). ♦ Valores máximo y mínimo. + Media. o Valores atípicos. N = 25 muestras. El Cd no aparece ya que sus valores estaban por debajo del rango de detección.....	27
Figura 12. Perfil vertical de las concentraciones en ppm obtenidas para los metales pesados, arsénico e Itrio en función de la profundidad para la columna sedimentaria del río Piedras.	28
Figura 13. Diagramas de caja de las concentraciones de actividades para los diferentes radionucleidos. Las líneas horizontales que delimitan la caja corresponden	

a los cuartiles Q1 y Q3, mientras que la situada en el interior es la mediana (Q2). ♦ Valores máximo y mínimo. + Media. o Valores atípicos. N = 25 muestras.....	30
Figura 14. Variación de la concentración de actividad de los radionucleidos en función de la profundidad de la columna sedimentaria para el Río Piedras.....	31
Figura 15. Representación de los cocientes de actividad a lo largo de la columna sedimentaria.....	32
Figura 16. Comparativa entre el perfil geológico de los estuarios del sureste peninsular y su ubicación geográfica, con la intención de corroborar la similitud geológica del río piedras y el estuario de Huelva que será objeto de análisis posterior	33
Figura 17. Valores medios de los factores de enriquecimiento calculados a lo largo de la columna sedimentaria con sus errores correspondientes. Los valores verdes corresponden a los FE calculados utilizando valores de fondo de la corteza continental.....	34
Figura 18. Distribución granulométrica de las muestras de T1 a las profundidades de 2, 14, 32, 50 y 60 cm respectivamente, en orden creciente de izquierda a derecha. La última columna representa la media de las cinco muestras. Valores adjuntos en el Anexo 8.	37
Figura 19. Distribución de tamaños de las partículas para diferentes muestras de T1 a lo largo de la columna sedimentaria con un intervalo de confianza del 68% (una sigma), este se muestra con las líneas discontinuas en el gráfico.	38
Figura 20. Diagramas de caja de los elementos mayoritarios para T1. Las líneas horizontales que delimitan la caja corresponden a los cuartiles Q1 y Q3, mientras que la situada en el interior es la mediana (Q2). ♦ Valores máximo y mínimo. + Media. o Valores atípicos. N = 25 muestras.	40
Figura 21. Variación de concentraciones en función de la profundidad para los elementos mayoritarios de la columna T1. Se separan en dos gráficas para discernir con mayor claridad el perfil vertical y que la diferencia de escalas no opaque picos significativos	41
Figura 22. Diagramas de caja de los elementos minoritarios para T1. Las líneas horizontales que delimitan la caja corresponden a los cuartiles Q1 y Q3, mientras que la situada en el interior es la mediana (Q2). ♦ Valores máximo y mínimo. + Media. o Valores atípicos. N = 25 muestras.	44
Figura 23. Perfil vertical de las concentraciones en ppm obtenidas para los metales pesados, arsénico e Itrio en función de la profundidad para la columna sedimentaria para la muestra T1.	45
Figura 24. Diagramas de caja de los radionucleidos estudiados para T1. Las líneas horizontales que delimitan la caja corresponden a los cuartiles Q1 y Q3, mientras que	

la situada en el interior es la mediana (Q2). ♦ Valores máximo y mínimo. + Media. o Valores atípicos. N = 25 muestras.	48
Figura 25. Variación de la concentración de actividad de los radionucleidos en función de la profundidad de la columna sedimentaria para el Río Piedras.....	49
Figura 26. Valores medios del cociente de actividades a lo largo de la columna sedimentaria para T1.	51
Figura 27. Representación del cociente de actividad del $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ que pertenecen a cadenas de desintegración diferentes.....	52
Figura 28. Índices de geoacumulación obtenidos para la cadena sedimentaria T1 ordenados de menos a mayor cada color indica un rango Igeo común.....	54
Figura 29. Factores de enriquecimiento obtenidos en este estudio para todos los elementos contemplados en el análisis. El eje y está en escala logarítmica porque facilita la visualización de los distintos grupos. Cada color indica un FE del mismo grupo.....	56
Figura 30. Representación del FE (factor de enriquecimiento) en función del Igeo (Índice de geoacumulación) para las medias de todos los elementos. Se correlacionan elemento a elemento. Se añade línea de tendencia y correlación.	58
Figura 31. Perfil vertical de variación del factor de enriquecimiento para los elementos mayoritarios en la columna T1.....	59
Figura 32. Perfil vertical de variación del factor de enriquecimiento para los elementos minoritarios en la columna T1.....	60
Figura 33. Perfil vertical de variación del factor de enriquecimiento para los radionucleidos en la columna T1.....	61
Figura 34. Clasificación Udden-Wentworth para el tamaño de partícula en sedimentos terrestres. (Wentworth, 1922)	74
Figura 35. FE calculado con los valores de suelo típicos.....	83
Figura 36. FE calculado con los valores medios obtenidos para los estuarios mencionados del sureste peninsular.	83
Figura 37. FE calculado en función de las concentraciones para suelos típicos.....	84
Figura 38. FE calculado en función a las concentraciones medias de los estuarios mencionados del sureste peninsular.	84

1. Introducción

El estuario de los ríos Tinto y Odiel está ubicado en el sector noroccidental del Golfo de Cádiz en la costa suroeste de la Península Ibérica. La geología de esta región está detallada en las hojas geológicas de escala 1:50.000 de Huelva-Los Caños y Moguer, proporcionadas por el Instituto Geológico y Minero de España (IGME) en 1974. Los ríos Tinto y Odiel, que nacen en la Sierra de Aracena, presentan cursos de 100 km y 140 km respectivamente, con cuencas de drenaje de 1700 km² y 2330 km². Ambos ríos exhiben un régimen hidrológico torrencial y altamente variable, reflejando una marcada irregularidad en las precipitaciones con significativas fluctuaciones estacionales e interanuales.

Estos ríos atraviesan la Faja Pirítica Ibérica (FPI), una de las formaciones geológicas más ricas en sulfuros polimetálicos a nivel mundial, con una reserva estimada de 1.7 gigatoneladas de sulfuros masivos, extendiéndose desde la Sierra Norte de Sevilla hasta el sur de Lisboa. Esta franja, que ha sido explotada desde tiempos de tartessos y los romanos (Leblanc et al., 2000), vio un incremento significativo en la actividad minera a partir del siglo XIX, principalmente bajo la gestión de empresas británicas y francesas. Esta zona es rica en mineralizaciones con importantes distritos mineros como Riotinto, Tharsis, y Sotiel.

La contaminación por drenaje ácido de mina (AMD de Acid Mine Drainage) se ha reconocido como un problema ambiental significativo a nivel mundial en las últimas décadas. Este fenómeno es el resultado de la oxidación de minerales sulfurosos, especialmente pirita (FeS₂), que interactúan con el agua y el oxígeno disuelto, generando la liberación de hierro (Fe²⁺) y una notable acidificación del medio acuático, alcanzando valores de pH de 1 a 2 (Aduvire, 2006). Este proceso no solo produce ácido sulfúrico, sino que también libera al medio acuático metales pesados y radionúclidos contenidos en el sustrato geológico resultando en aguas altamente contaminadas. La pirita, junto con otros minerales como la esfalerita (ZnS), la galena (PbS), la calcopirita (CuFeS₂), la arsenopirita (FeAsS), y la pirotina (Fe_{1-x}S) (Sáez et al., 1999), contribuyen significativamente a la toxicidad del drenaje ácido. Elementos menores como As, Bi y Pb, procedentes de sulfosales (sulfitos dobles), casiterita, magnetita, estannita, electrum y cobalto también se liberan, generando un panorama de contaminación compleja (Curcio et al., 2019; Cánovas et al., 2007).

Los procesos de AMD desarrollados a lo largo de las cuencas de los ríos Tinto y Odiel han generado una significativa contaminación por metales pesados y otros contaminantes en el estuario de Huelva, afectando también la calidad de los sedimentos. Por tanto, este estuario ofrece un campo de estudio único a nivel mundial para analizar los impactos ambientales derivados de la actividad minera y los procesos geológicos en un sistema estuarino dinámico.

El impacto del ADM en los estuarios es significativo, dado que un estuario se define como la porción de un sistema valle fluvial en contacto con el mar, que recibe sedimentos de origen fluvial y marino. Está constituido por facies de influencia mareal, fluvial y de oleaje, donde la interacción entre masas de agua de diferentes naturalezas provoca procesos de coagulación, floculación y coprecipitación, así como sedimentación de elementos en suspensión. Al llegar a las zonas estuarinas, la concentración de metales disueltos disminuye rápidamente debido a la mezcla con agua salada, lo que conlleva un aumento en la carga iónica y la adsorción de estos metales sobre partículas en suspensión. Como resultado, los metales que alcanzan el estuario, ya sea en forma disuelta o particulada, se combinan con compuestos organometálicos o se adhieren a fases minerales de la materia suspendida, y finalmente se depositan en los sedimentos. Sin embargo, en sistemas afectados por drenaje ácido, los bajos valores de pH (inferiores a 4) inhiben estos procesos, permitiendo que los metales permanezcan en disolución hasta que se alcanza el agua marina, momento en el cual, tras la neutralización la acidez (subida del pH hasta 7-8), múltiples especies son eliminadas rápidamente de la fase disuelta.

Diversos estudios indican que los principales factores que controlan el fraccionamiento de metales traza en aguas contaminadas por drenaje ácido son el rango de pH, la abundancia relativa de hierro, aluminio y manganeso, y la solubilidad de sus hidróxidos e hidrosulfatos. Durante la neutralización de estas aguas, el hierro se precipita a $\text{pH} < 3$, el aluminio a $\text{pH} \sim 4.5$ y el manganeso a $\text{pH} \sim 7$, lo que condiciona los procesos de captura de metales en estos sistemas (Sholkovitz et al., 1993). Otros metales como el zinc y el cobre también presentan comportamientos específicos de precipitación. El cobre, por ejemplo, comienza a precipitar a $\text{pH} \sim 6$, mientras que el zinc lo hace a $\text{pH} \sim 7.5$, y el níquel a pH cercanos a 8 lo que permite su remoción selectiva a través del ajuste progresivo del pH (Aliprandini et al., 2016)

Por lo tanto, el estudio de la concentración, distribución y comportamiento de estos elementos dentro del estuario es crucial para comprender los procesos geoquímicos ocurridos y cómo estos afectan a la composición de los océanos, dado que los estuarios actúan como reguladores del volumen de metales y otros elementos traza que son liberados a los ambientes costeros y cuencas oceánicas (Milliman-Syvitski et al., 1992).

Además de la contaminación derivada de la actividad minera, el estuario del Tinto ha sido impactado por la presencia de un complejo industrial químico de gran envergadura, cuya actividad comenzó en 1965. Con el fin de entender mejor cómo afectó esta industria se va a hacer un recorrido cronológico a través de las diferentes etapas del proceso industrial y gestión de residuos.

1960-1997: Comienzo de la Industria y Gestión Inicial

En la década de 1960, se instaló un gran complejo industrial químico en el estuario de Huelva. Este complejo estaba compuesto por varias fábricas que producían diferentes

productos químicos. Una parte importante de este complejo industrial eran varias plantas de ácido sulfúrico para su uso en las cinco plantas dedicadas a la producción de ácido fosfórico, un componente esencial para fabricar fertilizantes. Estas plantas comenzaron a operar en 1965.

El ácido fosfórico se producía mediante un proceso químico que involucraba la disolución con ácido sulfúrico de una roca llamada fluorapatita ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$), que se importaba de Marruecos y del Sahara Occidental. Este proceso producía alrededor de 2.5 millones de toneladas de fosfoyeso (FY) o ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) al año. Esta roca contiene concentraciones de actividad en torno a $1.5 \cdot 10^3$ Bq/kg de ^{238}U en equilibrio secular con todos sus descendientes.

Este fosfoyeso contenía pequeñas cantidades de materiales radiactivos naturales, procedentes de la serie radiactiva del ^{238}U , generando radionucleidos como el ^{234}U , ^{230}Th , ^{226}Ra ... Aunque estos elementos radiactivos se encuentran naturalmente en la tierra, su concentración en el fosfoyeso es mayor que la que se encuentra en el entorno natural, lo que hace que sea un material potencialmente peligroso si no se maneja adecuadamente.

Durante este periodo, aproximadamente el 20% del fosfoyeso producido cada año se vertía directamente en el canal del río Odiel (empresa FORET), una práctica que significaba que estos residuos iban directamente al agua, contaminándola con sustancias radiactivas y otros químicos peligrosos. El 80% restante del fosfoyeso (FERTIBERIA), se almacenaba en grandes balsas (especie de estanques) que se construyeron en las marismas (zonas de agua salada poco profundas) del río Tinto, muy cerca de la ciudad de Huelva. En este periodo se crean las Zona 1 y Zona 2 de apilamiento de fosfoyeso. Para transportar el fosfoyeso a estas balsas, se mezclaba con agua de mar y se bombeaba a través de tuberías. Una vez en las balsas, el fosfoyeso se decantaba en el fondo, y el agua sobrante, que estaba extremadamente ácida (con un pH de 1-2), se liberaba de nuevo al canal del estuario del Tinto sin ningún tipo de tratamiento. Esto significa que enormes cantidades de agua ácida y contaminada, alrededor de 10 millones de toneladas al año, se vertían en el medio ambiente, lo que afectaba gravemente la calidad del agua y los ecosistemas locales.

- **1989-1998: Estudios y Cambios en la Gestión**

En 1989, a instancias de la Agencia de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía, el Consejo de Seguridad Nuclear (CSN) encargó al CIEMAT la realización de estudios radiológicos en Huelva para evaluar el impacto de los residuos de fosfoyeso, especialmente en términos de radiactividad. Los resultados indicaron que el fosfoyeso almacenado y vertido liberaba radón, un gas radiactivo derivado del radio-226, que podría incrementar el riesgo de cáncer de pulmón. Además, se identificó que las prácticas de vertido de aguas ácidas exacerbaban la contaminación radiactiva y química del entorno. En respuesta, el CSN recomendó medidas como el recubrimiento de las pilas de fosfoyeso para reducir las emisiones de radón y la restauración de las

balsas contaminadas. Entre 1991 y 1993, se llevaron a cabo las primeras restauraciones de 400 hectáreas de balsas (Zona 1), y en 1997 se eliminó el vertido directo de fosfoyeso al río Odiel gracias a un proyecto que se aprobó a finales de 1996 que incluía dos mejoras para minimizar los impactos, una era el apilamiento de concentrado en una gran pila piramidal de fosfoyesos sobre una única parcela ya utilizada previamente (zona 2) y, por otro lado, la utilización de un sistema cerrado de agua dulce, en lugar de agua salada, para el transporte y decantación del fosfoyeso.

Finalmente, en 1998, se implementó el radical en la gestión del fosfoyeso, estableciendo este sistema de transporte en circuito cerrado con agua dulce.

1998-2010: Implementación de Nuevas Políticas de Gestión

Entre 1998 y 2010, se implementaron cambios significativos en la gestión de los residuos de fosfoyeso en Huelva. A partir de 1998, se prohibieron los vertidos directos de fosfoyeso al medio marino, estableciéndose un sistema de transporte en circuito cerrado utilizando agua dulce. Este nuevo enfoque consistía en que el fosfoyeso se transportaba a las balsas de almacenamiento en las marismas del río Tinto, y el agua utilizada en el proceso se recuperaba y reutilizaba, evitando así la liberación de aguas contaminadas al entorno. Este sistema logró reducir considerablemente la interacción del fosfoyeso con el ecosistema acuático circundante.

El 31 de diciembre de 1998 se produjo la rotura de un dique de contención de las balsas de fosfoyesos, provocando que $50 \cdot 10^3 \text{ m}^3$ de aguas ácidas llegaran hasta la Ría de Huelva continuación, el Parlamento de Andalucía y a través de una demanda del Colectivo Ciudadano para la Descontaminación de Huelva, solicita al CSIC un estudio sobre la situación medioambiental de Huelva y su entorno.

Se estima de unos 100 millones de toneladas de fosfoyeso hay acumuladas en estos depósitos, hasta que la producción cesó en 2010 con el cierre de las plantas de ácido fosfórico. Estos cambios en la gestión contribuyeron a una disminución notable del impacto ambiental, especialmente en la calidad de las aguas y la reducción de la contaminación radiactiva en la región.

- **Situación Actual de las Áreas de Almacenamiento**

Después del cierre de las plantas de ácido fosfórico en 2010, la gestión del fosfoyeso en Huelva se centró en la restauración y mitigación del impacto ambiental de los residuos acumulados durante décadas. La zona de almacenamiento, dividida en cuatro áreas principales, presentaba diferentes niveles de intervención. Las Zonas 1 y 4, las más cercanas al núcleo urbano de Huelva, fueron restauradas, en momentos diferentes, mediante su recubrimiento con una capa de suelo y residuos inertes, lo que ayudó a reducir la emisión de radón y a estabilizar el terreno. Sin embargo, las Zonas 2 y 3, que no contaban con protección adecuada, continuaron siendo fuentes de lixiviados ácidos, que contribuyeron a la contaminación del estuario del río Tinto. Para mitigar estos efectos, se construyeron canales perimetrales alrededor de las

balsas para recoger los flujos de lixiviados, aunque las infiltraciones de agua continuaron representando un desafío. A pesar de los esfuerzos de restauración, la presencia de metales pesados y radionucleidos en los lixiviados sigue siendo una preocupación, afectando la calidad del agua y los ecosistemas en la región.

Finalmente, como características generales de este subproducto producido cabe destacar que contienen pequeñas cantidades de fósforo residual, fluoruros y materiales radiactivos naturales (NORM), especialmente de la serie del ^{238}U , como uranio-238 (^{238}U), radio-226 (^{226}Ra), polonio-210 (^{210}Po) y plomo-210 (^{210}Pb). Estos radionucleidos pueden emitir radón, un gas radiactivo que representa un riesgo para la salud. Los fosfoyesos también contienen trazas de metales pesados como cadmio, cobre, zinc, níquel y plomo, así como sílice, materia orgánica y sales solubles como cloruros, sulfatos y nitratos. El pH de los fosfoyesos es generalmente ácido, oscilando entre 1.5 y 5, lo que, junto con la presencia de componentes solubles y metales pesados, plantea riesgos de contaminación del suelo y el agua, especialmente en áreas donde estos residuos se almacenan o se vierten.

Por tanto, en la actualidad el Estuario de Huelva sigue recibiendo una importante carga de contaminación proveniente de diversas fuentes. Una de las más relevantes es la filtración de contaminantes desde las balsas de fosfoyeso, donde, como se mencionó anteriormente, el exceso de agua de lluvia que se infiltra a través del perfil de la balsa se acumula en el basamento impermeable de la marisma. Esta agua, cargada de contaminantes, migra lateralmente hasta los bordes de la balsa, donde emergen numerosas surgencias que drenan hacia el estuario. Estas salidas de borde se caracterizan por su extrema acidez (pH promedio de 2) y su alta carga de contaminantes, que incluye sulfatos (4000 mg/L), hierro (70 mg/L), arsénico (16 mg/L), zinc (13 mg/L), uranio (3 mg/L), cobre (3 mg/L), cromo (3 mg/L) y cadmio (2mg/L), entre otros elementos (Pérez-López et al., 2016).

Se estima que la lixiviación de la balsa de fosfoyesos al estuario descarga aproximadamente 10^3 toneladas anuales de sulfatos, 17 toneladas de hierro, 4 toneladas de arsénico, 3 toneladas de zinc, 775 kg de uranio, 699 kg de cobre, 640 kg de cromo y 371 kg de cadmio, entre otros contaminantes (Perez-Lopez et al., 2014). Aunque estas cantidades son considerables, cuando se comparan con los aportes de los ríos Tinto y Odiel, que también descargan grandes cantidades de contaminantes debido al drenaje ácido de mina (ADM) procedente de la actividad minera abandonada en la Faja Pirítica Ibérica, la contribución de las balsas de fosfoyesos representa menos del 1% del total de contaminantes vertidos al estuario, salvo en el caso del arsénico (10%) y el cadmio (3%), que presentan porcentajes significativamente más elevados. Considerando el ADM como fuente de contaminación, los ríos Tinto y Odiel descargan al estuario $2 \cdot 10^5$ ton/año de sulfatos, 7922 t/a de Fe, $3.5 \cdot 10^3$ t/a de Zn, $2 \cdot 10^3$ t/a de Cu, 36 t/a de As, 11 t/a de Cu, entre otros (Olías et al., 2006).

1.1. Objetivos

El objetivo principal de este estudio es analizar la contaminación en función de la profundidad de formación de los sedimentos, a través del análisis de una columna sedimentaria del estuario del río Tinto.

Objetivos específicos

1. Realizar el muestreo de dos columnas sedimentarias: una en el estuario del río Piedras, que servirá como referencia (fondo), y una en el estuario del río Tinto.
2. Llevar a cabo el pretratamiento de las muestras, que incluye el corte de secciones de 2 cm, secado y molienda de las mismas.
3. Medir las concentraciones de radionucleidos emisores alfa en las muestras obtenidas de los testigos sedimentarios, mediante espectrometría alfa, incluyendo isótopos de U, isótopos de Th, ^{226}Ra y ^{210}Pb vía ^{210}Po .
4. Determinar las concentraciones de elementos mayoritarios, minoritarios y traza en las muestras sedimentarias, utilizando técnicas de ICP-MS e ICP-OES, seleccionando los elementos más representativos, como los mayoritarios, metales pesados y arsénico.
5. Cuantificar la "línea base" de elementos y radionucleidos naturales para los estuarios del sur atlántico de la Península Ibérica.
6. Analizar la variación de los elementos y radionucleidos mencionados en función de la profundidad de formación del sedimento.
7. Evaluar el origen y las fuentes predominantes de contaminación en el estuario del río Tinto.

2. Metodología

2.1. Muestreo y pretratamiento

Se pretende estudiar el área perteneciente al estuario del Río Tinto, concretamente se elige una ubicación cercana a la zona dos de las balsas de fosfoyeso. El estuario del Tinto es uno de los subsistemas que conforman la Ría de Huelva, en la costa. Se ha elegido esta área debido a la presencia de contaminación tanto por drenaje ácido de mina (DAM) como por lixiviados de fosfoyesos. Además, al realizar el estudio a lo largo de una columna sedimentaria, se puede observar cronológicamente la evolución de estos vertidos. También se incluye el estudio del río Piedras, el cual se utilizará como referencia debido a su sustrato geológico similar y la ausencia de niveles significativos de contaminación por DAM o fosfoyesos. Los puntos de muestreo se exponen en la Figura 1. El muestreo se realizó en la última semana de noviembre de 2021, tomándose un testigo en Río Tinto (T1) y otro en el río Piedras (P) (punto 6), que ha sido usado como referencia en este estudio.

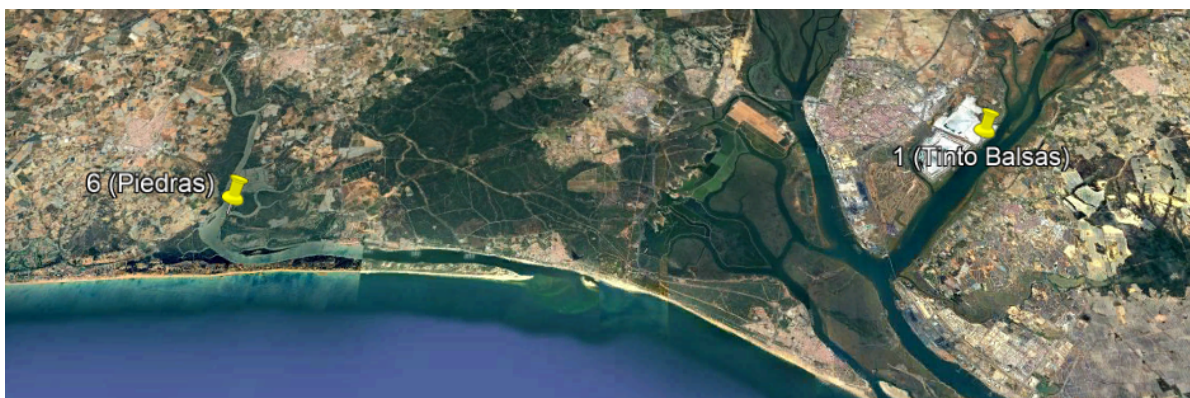


Figura 1. Ubicación de los testigos utilizados para el estudio, P-Río Piedras, T-Estuario del Tinto.

Los testigos fueron segmentados en secciones de 2 cm de espesor (Figura 2 y Figura 3). Los discos obtenidos se etiquetaron, se secaron en un horno a 60 °C hasta alcanzar un peso constante y, posteriormente, se trituraron utilizando un mortero de ágata. Las muestras se codificaron bajo el formato “Y-XX”, donde “Y” corresponde al lugar de procedencia: “T” para las muestras del Tinto y “P” para las muestras del río Piedras. El código “XX” indica el número de la capa de 2 cm de la muestra,; por ejemplo, la muestra T1-22 corresponde a la muestra del Tinto con una profundidad de 44 cm.

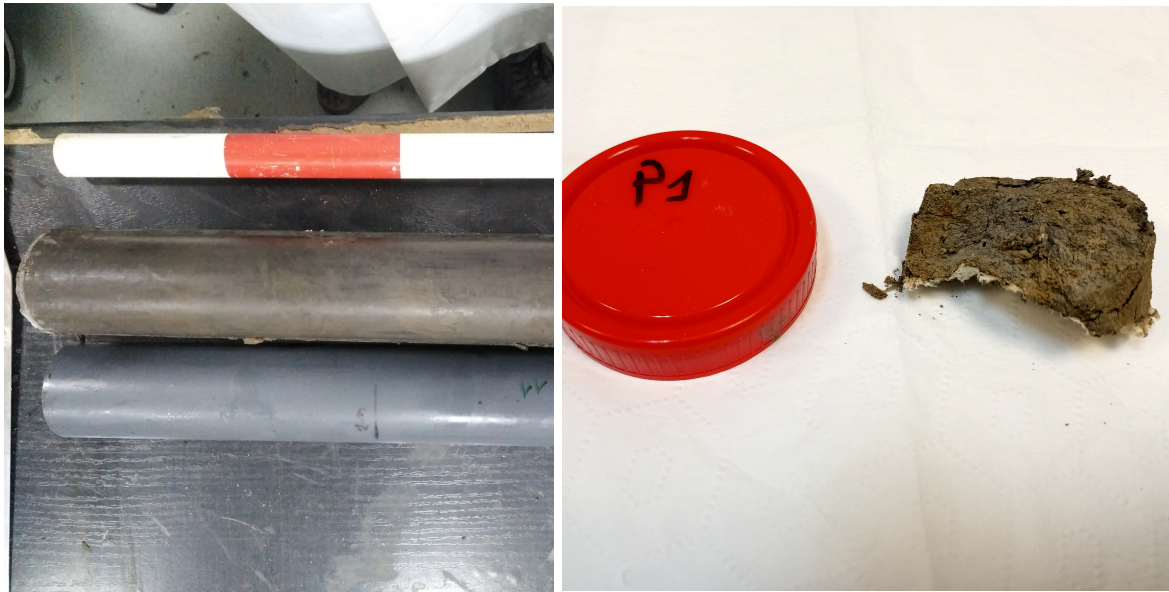


Figura 2. Imagen del testigo del rio piedras (izquierda) junto con la muestra P1 (derecha).

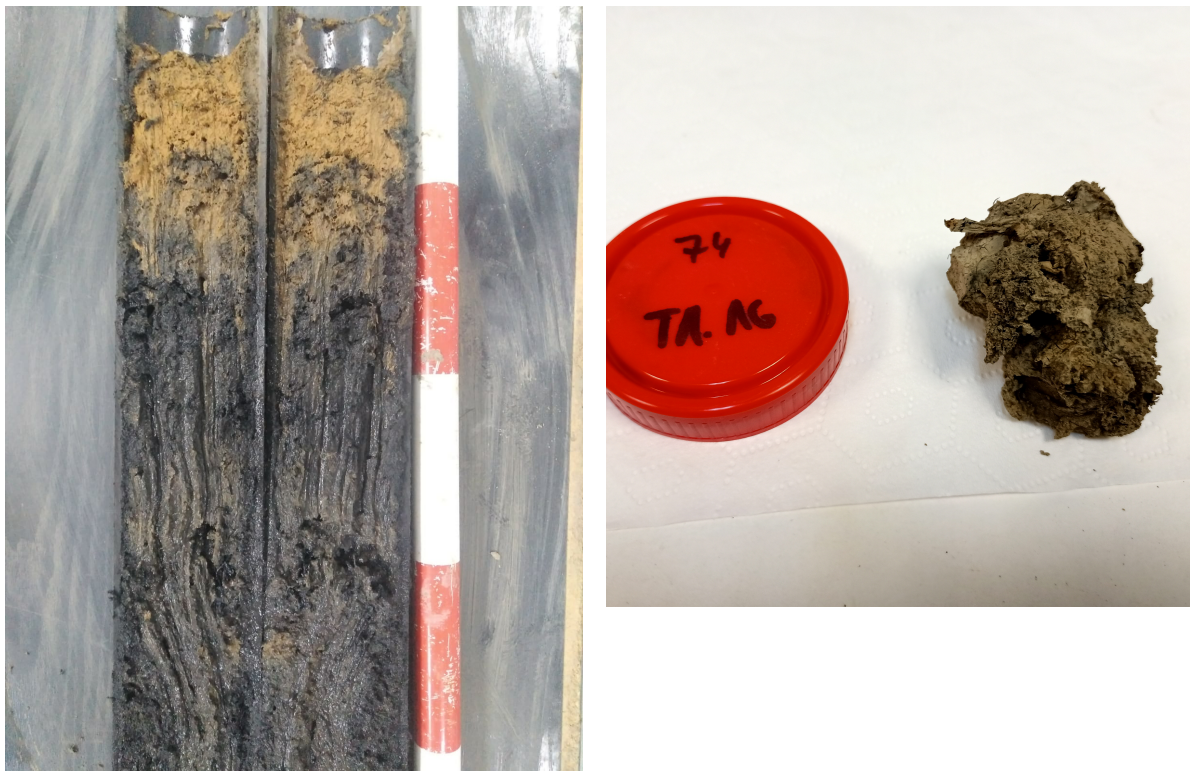


Figura 3. Imagen del testigo de las muestras T1 e imagen de la muestra T1-16.

2.2. Técnicas de medida

En este apartado se especifican y describen las diferentes técnicas de medida utilizadas para el desarrollo del trabajo, además de explicar los equipos utilizados y, brevemente, el fundamento físico de las mismas.

2.2.1. Granulometría

La granulometría de las partículas en la muestra bajo estudio se determinó utilizando la técnica de difracción láser, que cuantifica la distribución del tamaño de las partículas midiendo la variación angular de la intensidad de la luz dispersada cuando un rayo láser atraviesa una muestra suspendida en un medio líquido, como agua, en el que la muestra no es soluble. Esta técnica se basa en la teoría de Mie sobre la difracción de la luz, y la aproximación de Fraunhofer, que indican que la intensidad de la luz dispersada es proporcional al número de partículas. Además, también afirma esta teoría que las partículas más grandes dispersan la luz en ángulos pequeños respecto al rayo láser, mientras que las partículas más pequeñas la dispersan en ángulos mayores. Por tanto, midiendo la distribución angular de la intensidad de la luz dispersada procedente de un rayo láser que atraviesa una dispersión del material en estudio en un líquido podremos conocer la fracción de partículas existente para cada rango de tamaños de partículas.

Para llevar a cabo este análisis, se utilizó un equipo Mastersizer 2000 de Malvern Instruments Ltd., que está diseñado para obtener la distribución del tamaño de las partículas mediante el análisis de la luz dispersada. El equipo se encuentra en los Servicios Centrales de Investigación de la Universidad de Huelva (LICAH), y permite medir tamaños de partículas en un rango de 0.02 a 2000 micras.

El equipo Mastersizer 2000 está compuesto por una fuente estable de energía radiante, que incluye un láser de Helio y Neón con una longitud de onda de 6328 Å y una fuente de luz sólida azul de 4660 Å, mejorando la resolución en tamaños menores a 0.1 micras. Consta de 52 detectores colocados en distintas posiciones para capturar el patrón angular de la luz dispersada, generando una distribución de la intensidad de la luz que luego se amplifica, digitaliza y se transfiere a un sistema electrónico de medición, que a su vez envía los datos a un ordenador para su análisis mediante el software correspondiente de Malvern.

Antes de realizar las mediciones, el equipo fue calibrado con materiales certificados de referencia y se verificó que todos los parámetros operativos estuvieran dentro de los rangos adecuados. El software realiza diez mediciones para cada alícuota con intervalos de 15 segundos y un retraso de 5 segundos entre cada medición. Se analizan tres alícuotas y se reportan los resultados junto con la desviación estándar de la media de las tres réplicas, o alícuotas. La precisión del método en el equipo Malvern es de $\pm 1\%$, y la reproducibilidad es superior al 1% en términos de RSD (Relative Standard Deviation).

Una vez analizada la muestra, se estima el porcentaje en volumen de partículas que se encuentran dentro de cada rango de diámetros. El diámetro de la partícula resultante se calcula como la media geométrica de los valores extremos del intervalo.

2.2.2. Medidas por ICP

Se utiliza esta técnica para medir los elementos mayoritarios, elementos minoritarios (Metales pesados, arsénico e Itrio)

- **ICP-MS**

La espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) es una variante avanzada dentro de las técnicas de espectrometría de masas. Su principio básico consiste en ionizar la muestra, separar los iones en función de su relación masa/carga (m/z) y posteriormente contar la cantidad de estos iones. El área bajo cada pico en el espectro de masas, correspondiente a un valor específico de m/z , es directamente proporcional a la concentración del elemento en la muestra analizada. A diferencia de la espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES), que mide la radiación emitida por los átomos excitados, la técnica ICP-MS se centra en la medición de la relación masa/carga de los iones generados en el plasma.

El plasma de argón acoplado inductivamente se utiliza como fuente para ionizar los elementos presentes en la muestra. Antes de realizar el análisis ICP-MS, las muestras se someten a un proceso de digestión ácida para asegurar que los elementos estén en una forma soluble y adecuada para la medición. En este caso, se utilizó una muestra de 0,25 g que fue digerida con cuatro ácidos, comenzando con ácido fluorhídrico (HF), seguido de una mezcla de ácido nítrico (HNO_3) y ácido perclórico (HClO_4). La digestión se realiza bajo un control de temperatura programado, con varios ciclos de calentamiento que llevan la muestra casi a la sequedad. Posteriormente, la muestra se vuelve a disolver utilizando agua regia.

Una vez finalizada la digestión, las muestras se analizan mediante ICP-MS, que permite la separación de los iones en función de su relación masa/carga (m/z) y la cuantificación estos a través del número de detecciones obtenidas en cada pico m/z . El proceso de digestión se controla rigurosamente, aplicando un control de calidad (QC) que incluye un 14% de las muestras en cada lote, con 5 blancos de reactivo, 10 controles internos, 10 duplicados de muestras y 8 materiales de referencia certificados. Además, se realiza un control de calidad adicional del 13% durante el análisis instrumental para asegurar la calidad en áreas críticas como la deriva instrumental.

Previo al análisis, la muestra debe estar en estado líquido y se introduce en el sistema mediante bombas peristálticas. La muestra líquida es luego nebulizada, es decir, convertida en un aerosol fino, antes de ser enviada al plasma para su ionización.

Una vez ionizada la muestra, los iones generados pasan a través de un espectrómetro de masas con cuadrupolo, el cual tiene la función de separar los iones de acuerdo con su relación m/z . Posteriormente, estos iones alcanzan un detector que mide su

abundancia. El resultado es un espectro de masas, donde se representa el número de iones detectados para cada valor de m/z . La cuantificación de los elementos presentes en la muestra se logra al comparar la intensidad de los picos en el espectro de la muestra con los obtenidos a partir de estándares conocidos del mismo isótopo y elemento.

En términos de calibración, se utilizó una solución estándar que contenía 10 ppb de litio-7 (${}^7\text{Li}$), itrio-89 (${}^{89}\text{Y}$) y talio-205 (${}^{205}\text{Tl}$), alcanzando una Desviación Residual Estándar (RSD) inferior al 5%, lo que refleja una alta reproducibilidad en las mediciones. Además, se aplicó una calibración externa utilizando un blanco y soluciones patrón con concentraciones variables de 1 ppb, 10 ppb, 50 ppb y 100 ppb. Estos estándares, que abarcan una amplia gama de elementos, desde tierras raras hasta metales alcalinos y alcalinotérreos, permiten una cuantificación precisa de los analitos.



Figura 4. Equipo utilizado para el ICP-MS/OES *Agilent 7700 Series*

El análisis de las muestras se llevó a cabo utilizando un equipo ICP-MS Agilent 7700 en los laboratorios de Activation Laboratories Ltd (Actlabs). Para asegurar la precisión y exactitud de las mediciones, se aplicaron rigurosos controles de calidad, que incluyeron la medición de un material de referencia certificado, así como la inclusión de un blanco y un duplicado cada diez muestras.

- **ICP-OES**

La espectroscopía de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) es una técnica analítica empleada para la identificación y cuantificación de elementos químicos en una muestra líquida que se inyecta al equipo. El ICP-OES se basa en la nebulización, disociación, ionización y excitación de los elementos en el interior de un plasma generado por argón. A diferencia de la técnica ICP-MS, que mide la relación masa/carga de los iones, el ICP-OES mide la intensidad de la radiación emitida por los átomos excitados térmicamente hasta el estado de plasma ($6000\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $10000\text{ }^{\circ}\text{C}$) de la muestra cuando sus electrones regresan a su estado base, emitiendo radiación electromagnética en la región del UV-visible.

La muestra, previamente disuelta en estado líquido, es introducida en el sistema mediante bombas peristálticas. A continuación, pasa a través de un nebulizador que convierte la muestra en un aerosol fino. Solo las gotas con un diámetro inferior a 10 μm continúan hacia el sistema de generación de plasma. El plasma se forma dentro de una antorcha mediante la acción de una corriente de alta frecuencia que genera un campo magnético oscilante, donde el argón actúa como gas portador y sustentador del plasma.

Una vez que la muestra llega al plasma, las gotas finas se secan, se evaporan y los átomos se ionizan en la zona de máxima temperatura del plasma, donde cada átomo pierde uno o más electrones. A medida que los electrones regresan a su estado base, se produce la emisión de radiación electromagnética característica de cada elemento. Estas radiaciones se separan en función de su longitud de onda mediante un sistema óptico, y su intensidad se mide para determinar la concentración de los elementos presentes en la muestra.

La longitud de onda específica permite la identificación cualitativa de cada elemento, mientras que la intensidad de la radiación emitida se utiliza para la cuantificación. Para este propósito, se trazan curvas de calibración utilizando patrones con concentraciones conocidas de los elementos a analizar. Estas curvas permiten determinar la concentración de los elementos en muestras de concentración desconocida mediante la medición de las intensidades y su comparación con las curvas de calibración.

Una de las principales ventajas del ICP-OES es su linealidad en un amplio rango de concentraciones, lo que permite realizar extrapolaciones precisas incluso para muestras con altas concentraciones, utilizando patrones de concentraciones inferiores. En el análisis de los elementos mayoritarios en las muestras líquidas, se utilizaron curvas de calibración basadas en estándares multi-elementales certificados, asegurando la precisión del método.

2.2.3. Espectrometría alfa con detectores de Si de tipo PIPS

Esta técnica se basa en la detección de la radiación emitida por las partículas alfa durante la desintegración de ciertos radionucleidos, típicamente aquellos con números atómicos elevados que se encuentran en cadenas radiactivas.

El sistema de espectrometría alfa está compuesto por el detector de silicio PIPS, una fuente de polarización, un preamplificador, un amplificador, un convertidor analógico-digital y un analizador multicanal. Cuando una partícula alfa impacta en el detector, transmite casi toda su energía, generando ionización por pares de electrones-huecos que producen un pulso de energía. Este pulso en inicio es de baja amplitud por lo que pasa primero por un preamplificador, donde se convierte en una señal de voltaje del orden de los mV, y luego por un amplificador, donde es convertido en una señal de voltaje que oscila entre 0 y 10 V. Posteriormente, el pulso es digitalizado por un

convertidor analógico-digital (ADC) y se asigna a un número entero o “canal” específico en el analizador multicanal (MCA). De esta manera, se construye un espectro de radiación alfa, que puede ser analizado utilizando software especializado, como Genie 2000.

Sin embargo, uno de los principales desafíos de esta técnica es la autoabsorción de las partículas alfa dentro de la propia muestra, así como las interferencias espectrales que pueden ocurrir debido a la superposición de emisiones de diferentes radionucleidos (Pérez-Moreno et al., 2019). Por esta razón, es crucial realizar una separación química previa para aislar y purificar los radioelementos antes de proceder a la electrodeposición o autodeposición en planchetas, evitando que se forme una capa de espesor significativo que podría afectar la precisión de las mediciones.

El análisis de radionucleidos como los isótopos de uranio (^{234}U , ^{235}U , ^{238}U), radio (^{226}Ra), polonio (^{210}Po) y torio (^{232}Th) en este trabajo se realizó mediante un método radioquímico secuencial establecido por el grupo de investigación de Física de Radiaciones y Medio Ambiente (FRYMA). Este método permite aislar los isótopos de cada radioelemento y depositarlos en planchetas de acero y plata, respectivamente, para su posterior medición utilizando detectores de partículas alfa de tipo PIPS (Passivated Implanted Planar Silicon Detectors).

Las etapas principales del método radioquímico incluyen:

- Pretratamiento de la muestra: Preparación inicial de la muestra mediante adición de trazadores y digestión.
- Adición de trazadores: Los trazadores son radionucleidos no presentes en la muestra problema pero que se comportan químicamente de manera similar a los radionucleidos que se desean medir. Estos tienen concentraciones de actividad conocidas y energías de emisión distintas para evitar interferencias con la muestra problema.
- Digestión: Proceso de descomposición de la muestra para liberar los radionucleidos.
- Aislamiento químico: Separación de los radioelementos de interés mediante técnicas químicas.
- Deposición de los radioisótopos sobre la plancheta: Electrodeposición o autodeposición de los radioisótopos en planchetas para su medición.
- Recuento en el sistema de detección: Medición de la actividad de los radionucleidos mediante detectores semiconductores.
- Cálculo de la concentración de actividad: Determinación de la concentración de actividad de los radionucleidos en la muestra.

Los trazadores se encuentran disueltos en soluciones y son radionucleidos que no están presentes en la muestra original. Estos trazadores se comportan químicamente de manera similar a los radionucleidos que se desea medir, pero poseen

concentraciones de actividad conocidas y energías de emisión distintas, evitando así interferencias con las emisiones de la muestra.

Trazador	Código	Semivida (años)	Concentración de actividad(mBq/g)	Fecha de certificación
²⁰⁹ Po	P1	103	105.6 ± 0.7	15/03/1994
²²⁹ Th	D1	7340	86.8 ± 0.5	31/12/2017
²³² U	R2	68.9	138.9 ± 0.6	25/03/2003

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

La adición de trazadores es crucial para calcular el rendimiento químico, es decir, la fracción de actividad recuperada para los diferentes isótopos de U, Th y Po después de completar el proceso radioquímico.

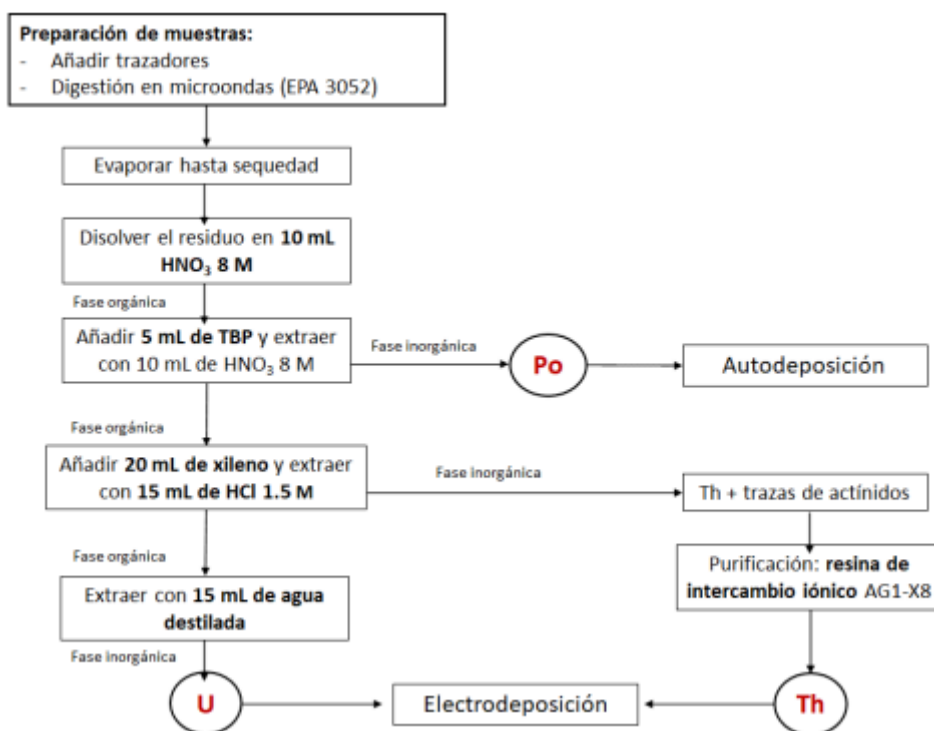


Figura 5. Esquema método radioquímico para el aislamiento de Po, Th y U.

Se toma una cantidad de muestra sólida entre 0,2 g y 0,5 g, a la que se le añade una cantidad conocida de actividad para cada trazador (²³²U, ²⁰⁹Po y ²²⁹Th). Posteriormente, se realiza la digestión de las muestras añadiendo una mezcla de ácidos fuertes (HF al 40%, HNO₃ al 65%, HCl al 37% y H₂O₂ al 30%) para disolver los radionucleidos de interés. Esta digestión se lleva a cabo en un sistema de microondas, siguiendo el protocolo del método EPA 3052. Tras la digestión, la muestra se evapora a sequedad y el residuo resultante se disuelve en HNO₃ 8 M.

A continuación, se procede al aislamiento químico mediante la extracción secuencial de los isótopos de uranio, torio y polonio utilizando tributilfosfato (TBP) como agente extractor. La muestra disuelta en HNO₃ 8 M se filtra para eliminar los sólidos no

disueltos y se transfiere a un embudo decantador. Se añaden 5 mL de TBP, se agita durante 10 minutos y luego se deja reposar otros 10 minutos. Como resultado, se forman dos fases:

- **Fase orgánica:** Contiene los isótopos de uranio y torio, junto con TBP.
- **Fase inorgánica:** Contiene los isótopos de polonio y los componentes disueltos en HNO_3 8 M, exceptuando los actínidos. Esta fase inorgánica se recoge en un vaso de precipitado para continuar con la extracción del polonio.

La fase orgánica que queda en el embudo se trata con 20 mL de xileno y 15 mL de HCl 1.5 M. Después de agitar y dejar reposar durante 10 minutos, se forman dos fases:

- **Fase superior (orgánica):** Contiene los isótopos de uranio.
- **Fase inferior (inorgánica):** Contiene los isótopos de torio, que se recogen en un vaso de precipitado para continuar su purificación.

La fase orgánica que contiene el uranio se extrae añadiendo 15 mL de agua destilada. Tras agitación y reposo, el uranio se deposita en la fase inferior, que se recoge para su posterior extracción.

La disolución que contiene los isótopos de polonio se evapora a sequedad y, al residuo resultante, se le añade HCl concentrado (37%), llevándolo de nuevo a sequedad para asegurar que los isótopos de polonio están en un medio clorhídrico adecuado. El residuo final se disuelve en HCl 2 M. Como el Fe^{3+} en la disolución podría interferir con la autodeposición del polonio, se añade una pequeña cantidad de ácido ascórbico para reducir Fe^{3+} a Fe^{2+} . Una vez añadido el ácido ascórbico, la solución que contiene el polonio se filtra y se transfiere a botellas de autodeposición. En el tapón de la botella se coloca una plancheta de plata, sobre la que se autodepositarán los isótopos de polonio.

El torio se purifica separándolo del uranio residual mediante resinas de intercambio iónico (AG-1X8). Tanto el torio como el uranio se depositan luego en planchetas de acero inoxidable mediante electrodeposición.

Finalmente, las planchetas que contienen los radioisótopos se introducen en un espectrómetro de partículas alfa, donde se obtiene un espectro para cada radioelemento que permite determinar la concentración de actividad de cada radionucleido.

Para garantizar la precisión del método, se prepara un blanco con agua destilada para detectar posibles contaminaciones, así como un material de referencia certificado de suelo (IAEA-327), del cual se conoce la concentración de actividad de los radionucleidos. Tanto el blanco como el material de referencia se someten al mismo proceso radioquímico que las muestras.

Por último, dentro de la obtención de los datos de las concentraciones de actividad se hacen los siguientes cálculos:

En primer lugar, el cálculo del rendimiento químico de los trazadores mediante:

$$Rq(\%) = \frac{N_0}{\varepsilon I_0 m_0 a_0 t} \quad (1)$$

La determinación de la actividad:

$$A(\text{mBq}) = \frac{N - F}{N_0 - F_0} \cdot e^{\lambda d} \cdot a_0 \cdot m_0 \quad (2)$$

Donde N es el número de cuentas bajo el pico del radionucleido de interés en el espectro, N_0 es el número de cuentas del trazador, F es el número de cuentas en la zona del pico del trazador en el espectro de fondo, a_0 es la concentración de la actividad del trazador en el momento de conteo, m_0 la masa del trazador añadido, lamda la constante de desintegración del radionucleido de interés, d es el tiempo transcurrido desde el aislamiento hasta el recuento.

La concentración de actividad (a, en mBq/mL o mBq/g) de la muestra se calcula como:

$$a(\text{mBq/g}) = \frac{A}{m} \quad (3)$$

Finalmente, para el error de la actividad de la muestra se obtiene mediante dispersión cuadrática de errores.

2.2.4. Control de calidad

Las técnicas de medición empleadas en este estudio, como ICP-OES/MS, se realizaron en laboratorios acreditados externos a FRYMA, específicamente en ACTLABS (ICP). El control de calidad en las mediciones mediante ICP-MS se aseguró mediante la inclusión de un blanco cada 5 muestras, un material de referencia cada 10 muestras y una réplica.

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.

Para la validación de los resultados obtenidos con espectrometría alfa, se realiza la comparación de la actividad de ²³⁸U 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 ²³⁸U, siendo de 12.33 mBq de ²³⁸U/g de U natural, obteniéndose una buena relación.

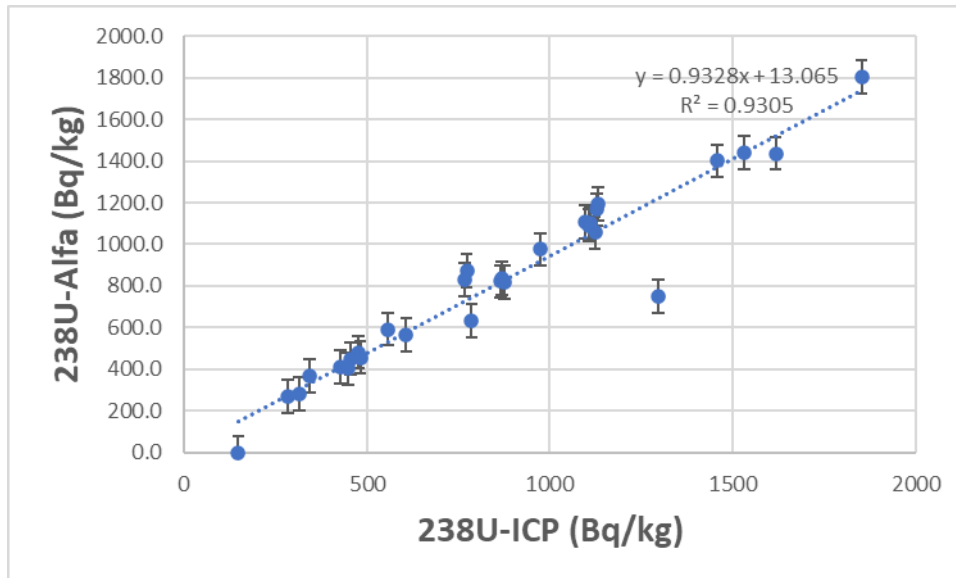


Figura 6. Relación entre las medidas de ^{238}U obtenidas por espectrometría alfa frente a la obtenida por ICP-MS.

En la comparación se obtiene una buena correlación lineal ($R^2=0.93$) junto con una pendiente del orden de la unidad, 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.

2.3. Índices de contaminación

- Factor de enriquecimiento (EF)

El factor de enriquecimiento para un elemento i en una muestra s se utiliza para evaluar el grado de contaminación antrópica en suelos y sedimentos. Para esto, se emplea un elemento conservador como normalizador de las concentraciones, siendo el aluminio (Al) el más utilizado (Díaz-Asencio et al., 2011; Hakanson, 1979; Lario et al., 2016; Zhang et al., 2016). El factor de enriquecimiento para un elemento se puede calcular usando la siguiente ecuación:

$$FE = \frac{\left(\frac{C_i}{C_{AL}}\right)_s}{\left(\frac{C_i}{C_{AL}}\right)_r} \quad (4)$$

donde C_i es la concentración del elemento específico i en la muestra s y en la referencia r , y C_{al} es la concentración de aluminio en la muestra y en la referencia.

El uso de aluminio como normalizador está justificado debido a sus propiedades químicas. Debido a su alta solubilidad, el aluminio no suele enriquecerse en los sedimentos estuarinos, lo que lo hace útil como elemento de referencia para comparar la concentración de metales y otros contaminantes, facilitando así una evaluación más

precisa del enriquecimiento antrópico sin las distorsiones que podrían introducir otros elementos más variables o menos abundantes.

Según la clasificación de Chen et al.,2007 los valores de EF se agrupan en **siete categorías**:

- 1 **EF < 1**: Sin enriquecimiento.
- 2 **1 ≤ EF < 3**: Enriquecimiento leve.
- 3 **3 ≤ EF < 5**: Enriquecimiento moderado.
- 4 **5 ≤ EF < 10**: Enriquecimiento moderadamente severo.
- 5 **10 ≤ EF < 25**: Enriquecimiento severo.
- 6 **25 ≤ EF < 50**: Enriquecimiento muy severo.
- 7 **EF > 50**: Enriquecimiento extremo.

- **Índice de geoacumulación (I_{geo})**

El Índice de geoacumulación (I_{geo}) fue desarrollado por Müller (1979) y ha sido ampliamente utilizado en estudios sobre la acumulación de elementos traza en sedimentos. Aunque en su origen se aplicó principalmente para la evaluación de la contaminación por metales pesados, el I_{geo} se puede utilizar para cuantificar la acumulación de cualquier elemento en los sedimentos y evaluar el grado de contaminación tanto natural como antropogénica. El cálculo del I_{geo} sigue la fórmula:

$$I_{geo} = \log_2\left(\frac{C_n}{1.5B_n}\right) \quad (5)$$

Donde:

- **C_n** es la concentración medida del elemento **n** en el sedimento.
- **B_n** es el valor de fondo geológico del elemento en cuestión.
- El factor **1.5** se introduce para tener en cuenta variaciones naturales en el contenido de un elemento en el ambiente, minimizando la influencia antropogénica mínima.

El índice clasifica la contaminación en varias categorías, de acuerdo con la **clase de I_{geo}** , que se interpretan de la siguiente manera:

I_{geo} Clase	Valor de I_{geo}	Interpretación
0	$I_{geo} \leq 0$	Sin contaminación
1	$0 < I_{geo} \leq 1$	Contaminación ligera
2	$1 < I_{geo} \leq 2$	Contaminación moderada

3	$2 < I_{geo} \leq 3$	Contaminación moderada a fuerte
4	$3 < I_{geo} \leq 4$	Contaminación fuerte
5	$4 < I_{geo} \leq 5$	Contaminación fuerte a extrema
6	$I_{geo} > 5$	Contaminación extrema

Tabla 2. Categorías para clasificar el índice de geoacumulación.

El valor de fondo geoquímico (B_n) suele tomarse de estudios previos realizados en formaciones geológicas estables, que representan condiciones naturales no afectadas por actividades humanas. Estas referencias varían según el tipo de sedimento y la ubicación geográfica, por lo que es importante seleccionar valores adecuados para el contexto de estudio.

El I_{geo} ha sido ampliamente utilizado en estudios ambientales debido a su capacidad para diferenciar entre la contaminación de origen natural y antropogénico, y proporciona una herramienta cuantitativa para evaluar el impacto de actividades humanas, como la minería, la industria y la agricultura, sobre la calidad de los sedimentos. Este índice es especialmente útil para identificar zonas de alto riesgo de contaminación y para priorizar intervenciones de remediación.

El uso del I_{geo} en este contexto resulta esencial para identificar elementos que puedan haber sido alterados por procesos antropogénicos y naturales, ofreciendo una metodología comparativa robusta entre distintos tipos de elementos, ya sean metales pesados, nutrientes o radionúclidos.

3. Resultados y discusión

3.1. Fondo Rio Piedras

Con objeto de establecer los grados de contaminación de zonas potencialmente afectadas, comenzamos esta primera sección del capítulo de resultados con el establecimiento de los niveles de fondo, “baseline”, para este estudio. El fondo se utilizará para normalizar las concentraciones de los diferentes elementos en el posterior análisis de las columnas sedimentarias del estuario del Tinto. Es crucial analizar y comprender bien el fondo elegido, ya que esto permitirá determinar si un aumento en la concentración de algún elemento se debe a contribuciones antropogénicas o a enriquecimientos naturales. Por tanto, pasamos a continuación a analizar y discutir los resultados obtenidos para una columna sedimentaria del estuario del río Piedras, el cual se propone como fondo

3.1.1 Granulometría

Con objeto de analizar la textura de la columna sedimentaria, se analizó la granulometría de tres muestras tomadas a diferentes profundidades a lo largo de la columna sedimentaria; la muestra 1 (2 cm de profundidad), la 2 (16 cm de profundidad), y la muestra 3 (32 cm de profundidad) y la muestra 4 (52 cm de profundidad). En la Figura 7 se muestran las principales fracciones granulométricas de cada muestra, mientras que en la Figura 8 se han representado las curvas granulométricas, determinadas por difracción láser con el Máster Sizer 2000, con objeto de verificar que la distribución de tamaño es homogénea a lo largo de la columna sedimentaria. Una vez obtenida la distribución de tamaños de grano, se agruparon según la escala propuesta por Wentworth (1922) en grava (> 2 mm), arena (2 mm – 63 µm), limo (63 – 4 µm) y arcilla (< 4 µm). Esta escala se explica en el Anexo 1.

Es importante conocer la textura (granulometría) del material del sistema seleccionado como referencia para evaluar el fondo porque cuando se use para comparación con otro sistema problema, los sedimentos de ambos sistemas sedimentarias deberán tener texturas similares.

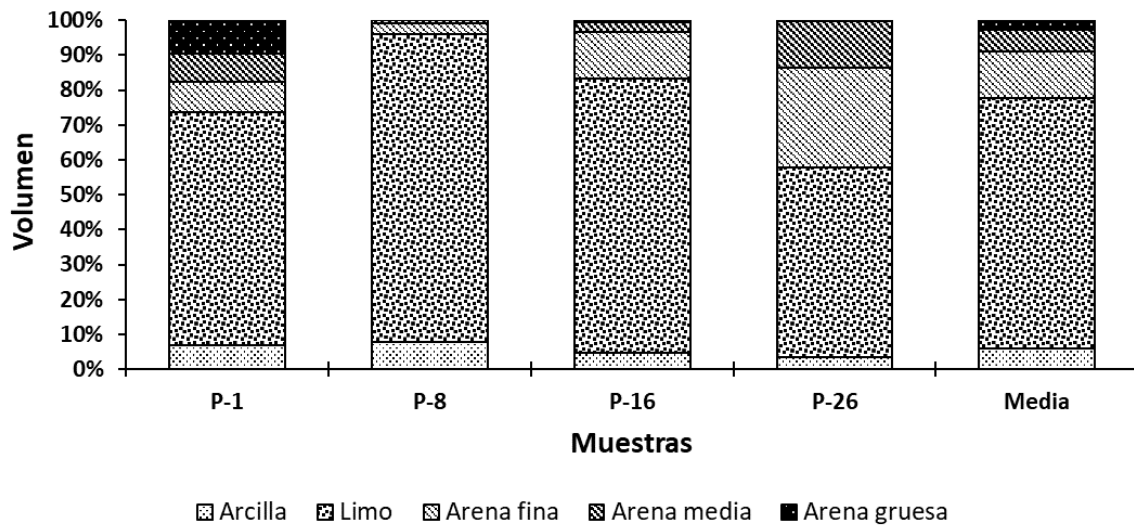


Figura 7. Distribución granulométrica de las muestras estudiadas del Río Piedras a las profundidades de 2, 16, 32 y 52 cm respectivamente, en orden creciente de izquierda a derecha. La última columna representa la media de las cinco muestras. Valores adjuntos en el Anexo 8.

La columna sedimentaria de este testigo muestra una facción alta de sedimentos finos en las tres primeras muestras, con valores superiores al 70%, contrastando con un descenso de esta fracción en la muestra P-26, donde sedimentos finos representa un 52%. La curva granulométrica presenta un valor máximo entorno a las $10 \mu m$ lo que confirma que la fracción fina es la predominante, tal como cabría esperar en sedimentos estuarinos (Fiket, Z. et al., 2021). Sin embargo, se detectan también dos valores máximos adicionales entorno a los $300 \mu m$ y $500 \mu m$ lo que sugiere que las fracciones gruesas también están presentes.

Especialmente, salvo la muestra P-8, a 16 cm de profundidad, que presenta tan solo un 4% de arena, el resto de las muestras presentan valores superiores al 20%, lo cual supera lo esperado en sedimentos al borde de canal que suele rondar el 10% (Vdovic et al., 2021). Destaca la muestra P-26 (53 cm), con un 40% de arena. Además de contribución significativa de arena gruesa presente en la muestra P-1, en torno al 10%.

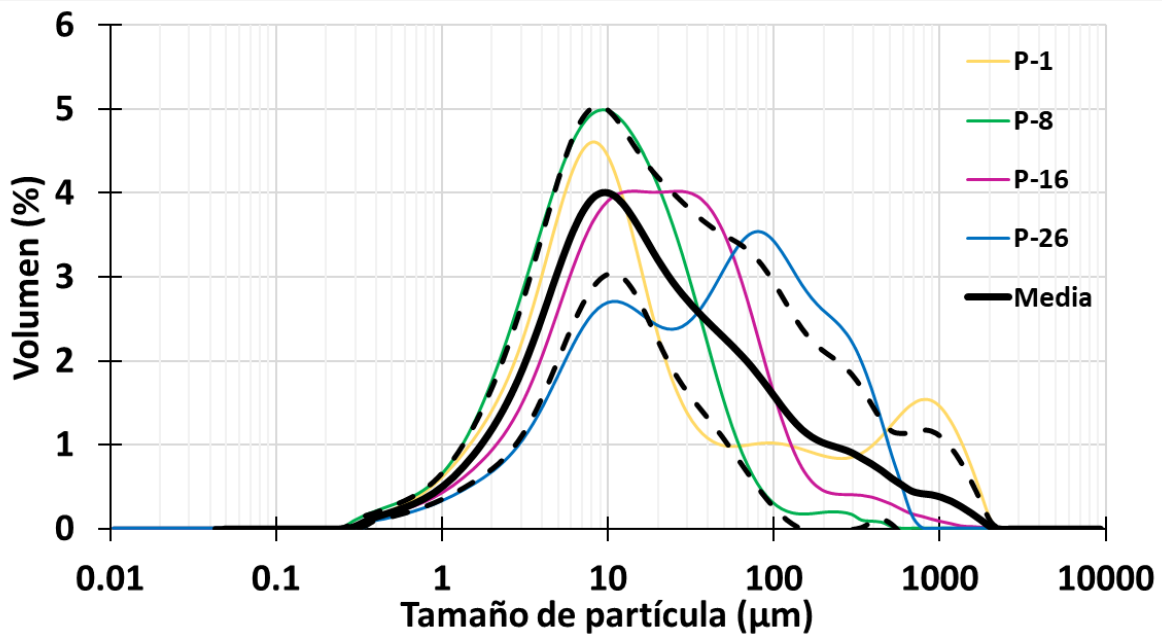


Figura 8. Distribución de tamaños de las partículas para diferentes muestras a lo largo de la columna sedimentaria para el Río Piedras con un intervalo de confianza del 68% (una sigma), este se muestra con las líneas discontinuas en el gráfico.

Por tanto, tras analizar las 4 muestras a diferentes profundidades se aprecia una relativa variabilidad en su textura lo que queda reflejado en las incertidumbres estándar de los valores medios de la Tabla 3.

Hay, por tanto, una disminución del tamaño del grano en la muestra P-8 y un aumento muy significativo en la muestra P-26. Esto es importante a la hora de comentar resultados posteriores ya que conviene comprender que un tamaño de partícula menor, tiene mayor superficie específica y mayor capacidad de retención de los diversos elementos (Rettinger et al., 2022). Además, informan de épocas donde el agua lleva poca energía ya que para la precipitación arenas y limos es necesario un agua tranquila que propicie este proceso. En contraste, cuando el tamaño del grano es mayor, se sugiere una estructura más porosa y menos compacta donde los intercambios con el medio acuático se producen con facilidad. Estos cambios en la textura sedimentaria indican por tanto una variación en el proceso de sedimentación.

Arcilla	Limo	Arena fina	Arena media	Arena gruesa	Gravel
5.8 ± 1.9	72 ± 15	13 ± 10	6 ± 5	3 ± 5	0.03 ± 0.05

Tabla 3. Valores medios de cada componente a lo largo de la columna sedimentaria con su incertidumbre estándar.

3.1.2 Elementos Mayoritarios

Los elementos mayoritarios fueron analizados mediante ICP-MS/OES y son definidos como aquellos que presentan concentraciones superiores a 0.1%. Los datos se pueden consultar en el Anexo 3. Con objeto de analizar gráficamente la distribución

estadística de las concentraciones se han realizado diagramas de cajas y bigotes. En el pie de la figura se indica el significado de las partes del gráfico.

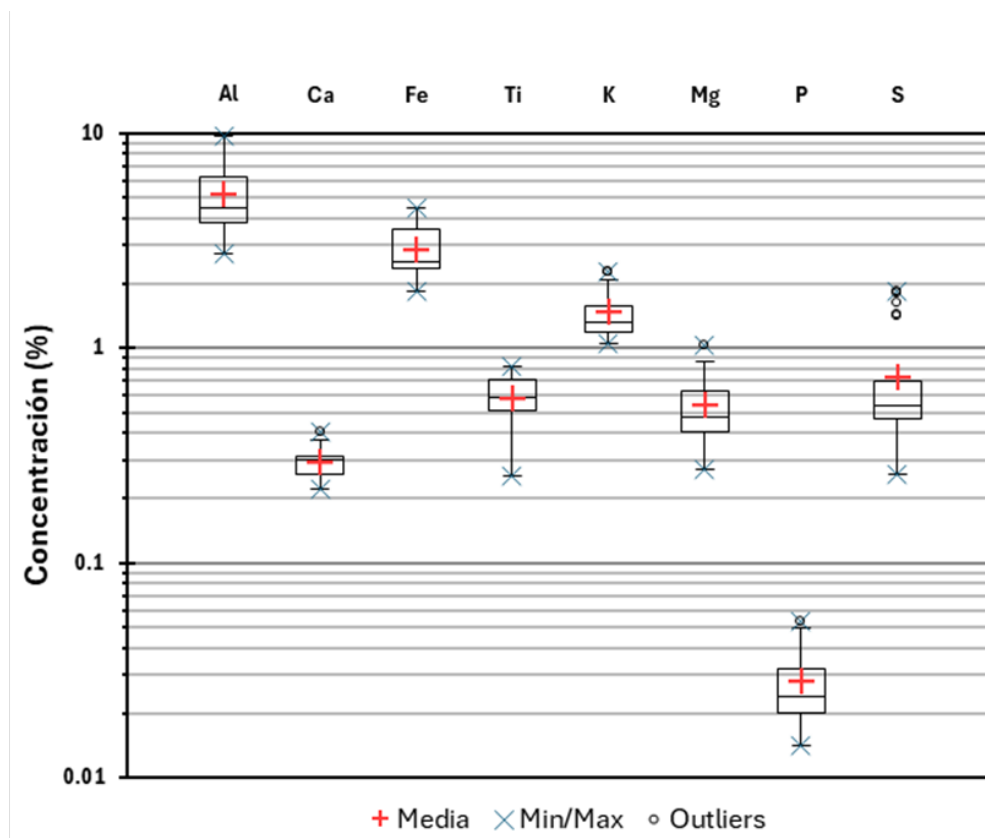


Figura 9. Diagramas de caja de los elementos mayoritarios (%). Las líneas horizontales que delimitan la caja corresponden a los cuartiles Q1 y Q3, mientras que la situada en el interior es la mediana (Q2). ♦ Valores máximo y mínimo. + Media. o Valores atípicos. N = 25 muestras. Datos Anexo 3.

Los diagramas de cajas y bigotes, también conocidos en inglés como de "Box and Whisker Plot", son una herramienta gráfica utilizada en estadística descriptiva para mostrar la distribución de un conjunto de datos. Estos diagramas permiten visualizar la mediana, los cuartiles, la media y los posibles valores atípicos de los datos, proporcionando una visión clara y concisa de la dispersión y la simetría de los datos. La caja representa el rango intercuartílico (IQR), que es la diferencia entre el tercer cuartil (Q3) y el primer cuartil (Q1). El IQR mide la dispersión de la mitad central de los datos y es resistente a valores atípicos. La línea dentro de la caja indica la mediana (Q2) del conjunto de datos. Los bigotes se extienden desde los cuartiles hasta los valores mínimos y máximos dentro de un rango determinado, 1.5 veces el IQR desde los cuartiles. Sin embargo, este rango puede ajustarse según las necesidades del análisis. Los valores fuera de este rango se consideran valores atípicos (outliers) y se representan con puntos individuales.

Si la mediana coincide con la media la distribución es bastante simétrica. Si está más cerca de uno de los cuartiles, la distribución es sesgada. La extensión de los bigotes y la presencia de valores atípicos proporcionan información sobre la dispersión y posibles asimetrías en los datos. Los puntos fuera de los bigotes indican valores que

son significativamente diferentes del resto del conjunto de datos. Los valores atípicos pueden proporcionar información valiosa sobre la variabilidad de los datos y posibles errores de medición o fenómenos inusuales. Los diagramas de bigotes son útiles para comparar la distribución de datos entre diferentes grupos o categorías. Pueden revelar diferencias en la mediana, la dispersión y la presencia de valores atípicos entre los grupos.

La mayoría de los elementos mayoritarios representados en la Figura 9 presentan valores para la media y mediana similares y no muestran valores atípicos, sugiriendo distribuciones simétricas. En general los rangos intercuartílicos reducidos por lo que la variabilidad de las concentraciones a lo largo de la columna sedimentaria no ha sido elevada. Estos elementos tienen un IQR pequeño indican concentraciones más consistentes a lo largo del tiempo. Los bigotes de las cajas no son alarmantes siendo incluso muy pequeños en la mayoría de los componentes.

El azufre es el único que presenta una media muy superior a la mediana, lo que indica que hay valores altos fuera del IQR que producen este desplazamiento. De hecho, con el estudio del perfil vertical de concentraciones (Figura 10) se aprecia con claridad el comportamiento de este elemento que presenta este pico en la concentración entre los 20-30 cm, que es lo que hace que su media y mediana se encuentren relativamente alejadas.

En el análisis de la columna sedimentaria del río Piedras, se observa que varios elementos exhiben perfiles de concentración similares, con picos significativos a los 30 cm y a los 8 cm de profundidad.

El aluminio se presenta como el más abundante, con picos de concentración del 10% y 7%, seguido por el hierro y el potasio, este último manteniendo valores entre el 1 % y el 1.5 % típico de suelos no contaminados (Rudnick and Gao, 2003). Las variaciones en la concentración de aluminio a lo largo de una columna sedimentaria pueden indicar cambios en la dinámica de sedimentación, tales como fluctuaciones en el suministro de material terrígeno, alteraciones en el régimen hidrodinámico o eventos específicos de deposición. Los picos de aluminio observados en los sedimentos suelen corresponder a periodos de alta producción o deposición de material arcilloso. Hay tres picos principales de concentración de aluminio a 8 cm (9 %), 23 cm (5 %) y 30 cm (7 %) de profundidad. Todos estos valores están dentro de valores de suelo típico como se estudiará posteriormente.

Es importante destacar que todos los picos de aluminio están acompañados por picos de hierro de menor concentración. Esta correlación puede deberse a la co-deposición de minerales arcillosos y óxidos de hierro, lo que sugiere una fuente común de estos elementos o un proceso de sedimentación similar. El hierro, al igual que el aluminio, se encuentra en altas concentraciones en minerales arcillosos y puede co-precipitar con ellos durante los procesos de sedimentación (Foy et al., 1988).

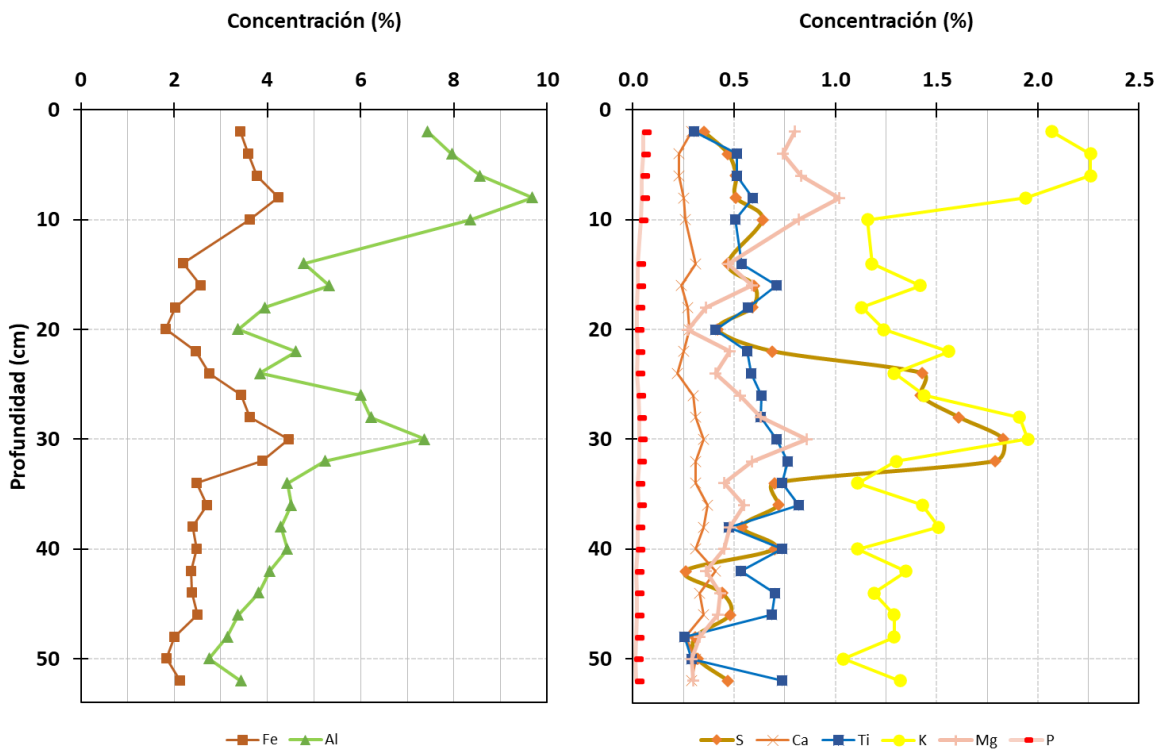


Figura 10. Variación de concentraciones en función de la profundidad para los elementos mayoritarios del río piedras. Se separan en dos gráficas para discernir con mayor claridad el perfil vertical y que la diferencia de escalas no opaque picos significativos.

Las concentraciones de elementos disminuyen a altas profundidades (>35 cm), uno de los motivos posibles es la disminución de la fracción de sedimentos finos estudiados en granulometría pasa de un 85% a un 58%, como se comentó en la sección anterior, reduciendo la capacidad de retención del sedimento.

Entre los 20 cm y 35 cm de profundidad, se detecta un aumento en las concentraciones de azufre, lo que coincide con picos en el potasio y el magnesio a los 30 cm. El titanio muestra valores superiores al 0.5 %, lo cual podría ser indicativo de la erosión de rocas metamórfica (info.igme, 1975) mientras que los niveles extremadamente bajos de fósforo sugieren una escasa contribución de material orgánico o una alta tasa de mineralización del fósforo debido a condiciones específicas del sedimento.

La comparación de los elementos Fe, Al, S, Ca, Ti, K, Mg y P entre este estudio y otros realizados en diferentes estuarios revela patrones importantes. El hierro en este estudio es del 2.85%, inferior a lo reportado en el Guadiana (4.9%) y el Río Piedras2 (4.1%), pero comparable a la Ría Formosa (2.9%) y el Odiel (2.2%), lo que indica una concentración relativamente baja de Fe en el área de estudio. El aluminio (Al) tiene un valor de 5.24%, menor que en el Guadiana (9.6%) y el Río Piedras (7.3%), pero más alto que en la Ría Formosa (1.5%) y similar al Odiel (4.1%), lo que sugiere una concentración moderada de Al, aun así todos los valores están dentro del rango de suelos típicos.

	Este estudio	Río Formosa	Guadiana	Odiel	Piedras¹
Fe (%)	2.85	2.9	4.9	2.2	2.7
Al (%)	5.24	1.5	9.6	4.1	5.9
S (%)	0.73	-	1.6	2	1.1
Ca (%)	0.3	1	0.5	3.1	0.21
Ti (%)	0.58	-	0.52	0.3	0.42
K (%)	1.47	-	1.65	1.32	1.66
Mg (%)	0.54	-	1.1	0.6	0.6
P (%)	0.03	-	0.03	0.04	0.04

Tabla 4. Tabla comparativa con los valores de referencia de otros estuarios: Famosa (Sousa et al., 2019), Guadiana (Delgado et al., 2012), Odiel (Borrego et al., 2002); *pedras*¹ (Borrego et al., 2013); y los obtenidos en este análisis para mayoritarios presentados.

El azufre es de 0.73%, significativamente menor que en el Río Piedras (1.37%) y el Odiel (2%), lo que indica una disminución en la concentración de S. El calcio, con un 0.30%, es bajo y comparable al Guadiana (0.5%) y al Río Piedras (0.65%), pero mucho menor que en el Odiel (3.1%).

El titanio muestra un valor de 0.58%, superior a la mayoría de los otros estuarios, pero menor que en el Río Piedras (0.87%), lo que sugiere una concentración elevada en el área de estudio. El potasio, con 1.47%, es menor que en el Río Piedras (2.62%), pero similar al Odiel (1.32%) y al Guadiana (1.65%). El magnesio (Mg), con un 0.54%, es inferior a lo reportado en el Guadiana (1.1%) y en el Río Piedras (0.89%), indicando una baja concentración de Mg. Finalmente, el fósforo, con un 0.03%, se mantiene constante y bajo, como en otros estuarios.

En general, se observa que en cuanto a elementos mayoritarios el Río Piedras es similar a otros estuarios atlánticos y no se encuentra especialmente enriquecido.

3.1.3. Elementos minoritarios y trazas

En esta sección se presentan los elementos minoritarios, con concentraciones inferiores a 0.1%. Se han elegido los metales pesados y el arsénico (metaloide) por su carácter tóxico, además del Itrio perteneciente a las tierras raras. Los datos se encuentran en el Anexo 4.

En la Figura 11 se muestra cómo se distribuyen las concentraciones de estos elementos haciendo uso de los diagramas de cajas. La mayoría presentan valores similares para la media y mediana indicando una distribución simétrica y uniforme. Los valores extremos o posibles picos en las concentraciones no afectan de manera significativa a la distribución. Elementos como el Pb, Cu, Zn presentan media y medianas, ambas, desplazadas hacia la zona superior del IQR lo que indica un sesgo

negativo que se atribuye a que la mayoría de los datos están agrupados en la parte superior del rango de valores mientras que los valores mínimos están más dispersos. Los valores altos son comunes y los valores más bajos son menos frecuentes y más distantes de los datos.

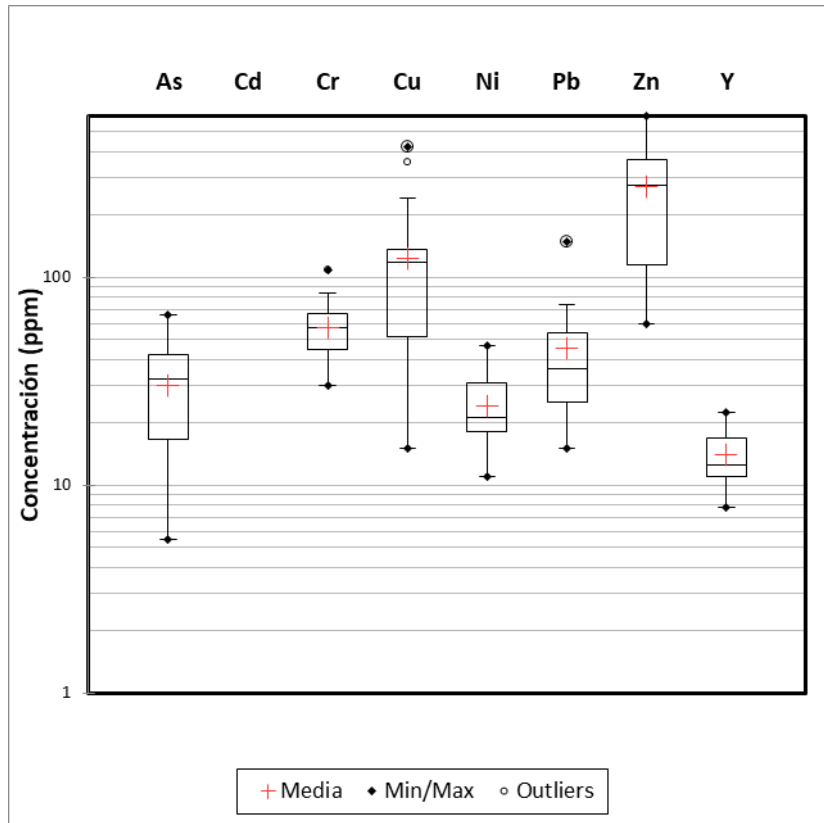


Figura 11. Diagramas de caja de los elementos minoritarios (ppm). Las líneas horizontales que delimitan la caja corresponden a los cuartiles Q1 y Q3, mientras que la situada en el interior es la mediana (Q2). ♦ Valores máximo y mínimo. + Media. o Valores atípicos. N = 25 muestras. El Cd no aparece ya que sus valores estaban por debajo del rango de detección.

Elementos como el Cd no aparecen reflejados debido a que la concentración no entraba en el límite de detección. El Cr y el Ni presentan distribuciones simétricas.

En la Figura 12 se muestran las concentraciones (ppm) de los metales pesados a lo largo de la columna sedimentaria. A una profundidad de 30 cm, se observan picos significativos en varios elementos como As, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn. Tanto As como Cu presentan picos elevados en las profundidades de 8 cm y 30 cm, mientras que Cr y Zn exhiben comportamientos similares, coincidiendo con los picos concurrentes de Pb y Zn a los 30 cm.

En términos absolutos, las concentraciones de estos elementos se mantienen dentro de los órdenes de magnitud típicos de suelos no contaminados. Además, al estudiar la relación entre estos metales pesados y los elementos asociados al enriquecimiento natural del suelo debido a características sedimentarias, se encontraron correlaciones significativas: 0.94 para la relación Níquel-Aluminio y 0.79 para la relación Cromo-Aluminio. Esto sugiere que las concentraciones observadas de estos elementos no

son resultado de una perturbación externa o contaminación antropogénica, sino que están relacionadas con la composición y dinámica natural del entorno sedimentario.

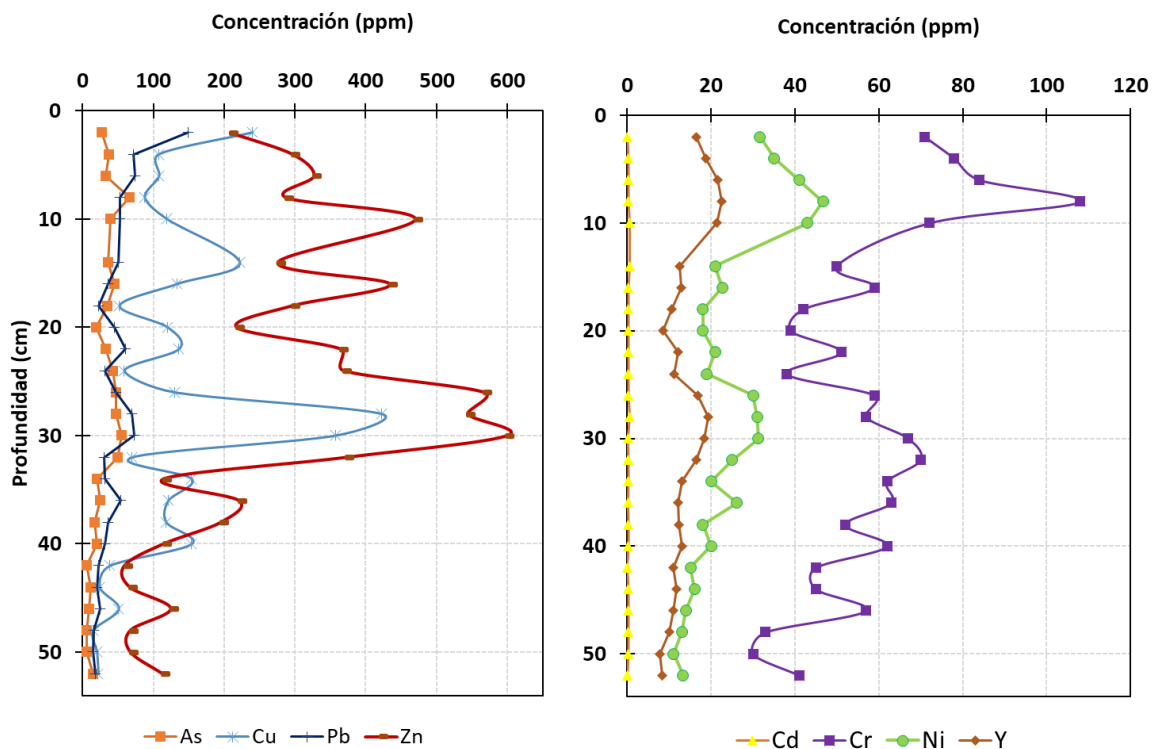


Figura 12. Perfil vertical de las concentraciones en ppm obtenidas para los metales pesados, arsénico e Itrio en función de la profundidad para la columna sedimentaria del río Piedras.

Cabe mencionar tan solo tres excepciones que son el Cu, Zn y As cuyas concentraciones son mayores y oscilan 100-350 ppm, 100-600 ppm y 5-66 ppm, respectivamente. El As cuesta más identificar que presenta valores elevados por la escala, sin embargo, los valores medios de estos elementos quedan reflejados en la Tabla 5 junto con los datos de estos elementos en otros estuarios del sureste peninsular que presentan una geoquímica similar para hacer un estudio comparativo.

Realmente el nivel elevado de estos elementos es coherente teniendo en cuenta la ubicación geográfica del río Piedras dentro de la IPB, donde hay gran presencia de sulfuros masivos polimetálicos.

	Este estudio	Ría Formosa	Guadiana	Odiel	Piedras
As	29.92	17	18	-	15
Cd	0.29	0.13	0.08	-	0.2
Cr	57.4	37	23	15	83
Cu	123.3	16	28	11	69

Ni	24.04	25	33	27	26
Pb	45.55	14	33	27	32
Zn	271.19	37	76	28	131
Y	13.97	-	33	-	-

Tabla 5. Tabla comparativa de los valores medios de concentraciones (ppm) de este estudio con con los valores de referencia de otros estuarios. Famosa (Sousa et al., 2019), Guadiana (Delgado et al., 2012) y Odiel (Borrego et al., 2002); y los obtenidos en este análisis para elementos los minoritarios presentados.

Los elementos que destacan por sus concentraciones significativamente elevadas al compararlos con otros estuarios son el cobre (Cu) y el zinc (Zn). El Cu, con 123.30 ppm, es un orden de magnitud superior en comparación con otros estuarios, lo que sugiere una fuerte acumulación en la zona de estudio. Significativamente más alto que en la Ría Formosa (16 ppm), el Guadiana (28 ppm) y el Odiel (11 ppm). Este valor también es superior a los 69 ppm registrados previamente en el Río Piedras. El Zn, con 271.19 ppm, sobresale por ser casi cuatro veces mayor que en el Guadiana y diez veces superior a los valores registrados en el Odiel, indicando un enriquecimiento considerable en los sedimentos de este estuario.

En contraste, otros elementos presentan concentraciones más moderadas. El cromo (Cr), con 57.40 ppm, es superior al Odiel y al Guadiana, pero un 30% menor que en estudios previos del Río Piedras, sugiriendo una ligera disminución. El níquel (Ni), con 24.04 ppm, es ligeramente inferior al Guadiana y el Odiel, lo que indica que está en niveles similares a otros estuarios. El itrio (Y), con 13.97 ppm, es más bajo que en el Guadiana, pero hay muy pocos valores recogidos para este elemento.

3.1.4 Radionúclidos naturales emisores alfa

En la Figura 13 se muestran nuevamente los diagramas de cajas los radionucleidos naturales analizados. Los valores medios de ^{238}U y ^{232}Th están en torno a los 30 Bq/kg, que son similares a los encontrados para sedimentos estuarinos no contaminados (BOE, 2013). El ^{238}U y el ^{230}Th poseen concentraciones similares, o sea, se encuentran en equilibrio secular, mientras que se observa un defecto de ^{226}Ra . Este defecto de ^{226}Ra en relación al ^{230}Th y ^{238}U podría deberse a la alta solubilidad del Ra en aguas muy salinas, como las de un estuario, y ha sido observado también por otros autores (Vaaramaa et al., 2003; San Miguel et al., 2001).

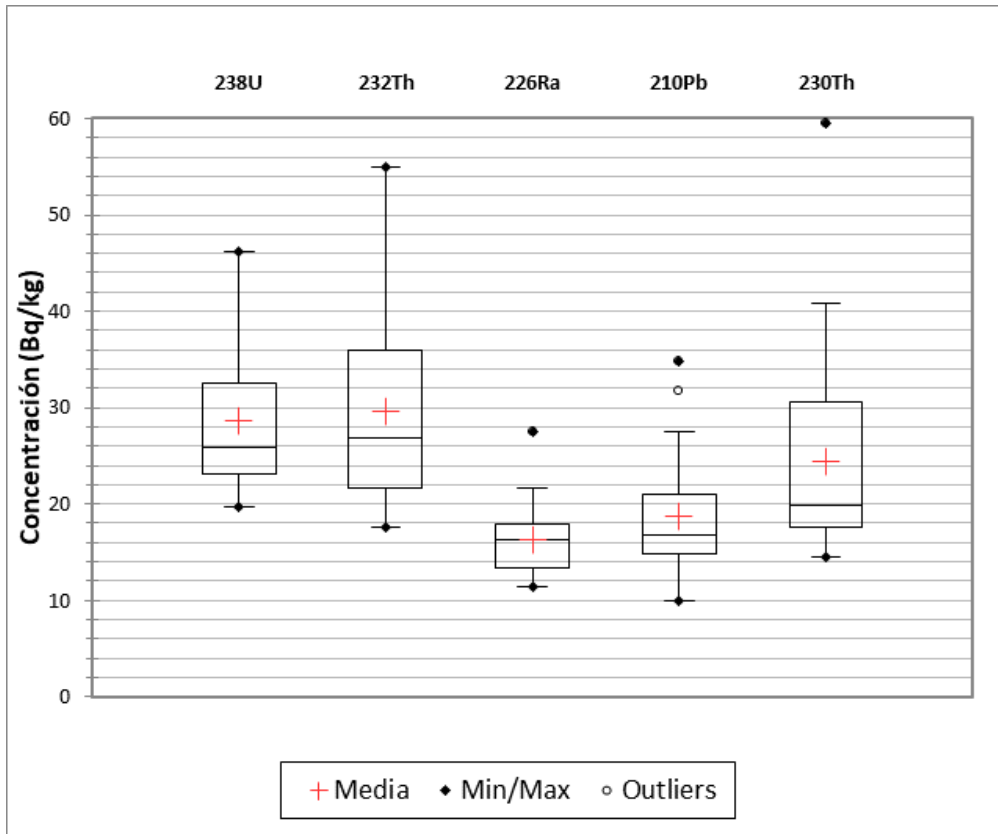


Figura 13. Diagramas de caja de las concentraciones de actividades para los diferentes radionucleidos. Las líneas horizontales que delimitan la caja corresponden a los cuartiles Q1 y Q3, mientras que la situada en el interior es la mediana (Q2). ◆ Valores máximo y mínimo. + Media. ○ Valores atípicos. N = 25 muestras.

Esto se confirma con el estudio del perfil vertical de concentraciones a lo largo de la columna sedimentaria como se puede observar en la Figura 14. Existe un comportamiento conjunto de todos los elementos. Los picos en concentraciones coinciden con aquellos observados para otros elementos estables, esto indica que el origen de estos enriquecimientos es la misma fuente. Las concentraciones de actividad para los diferentes radionúclidos pertenecientes a la serie del ²³⁸U oscilan entre 21-46 Bq/kg para el ²³⁸U, 19-40 Bq/kg para el ²³⁴U, entre 16-27 Bq/kg para el ²²⁶Ra y entre 17-41 Bq/kg para el ²¹⁰Po. Estas concentraciones son consistentes con las encontradas en suelos típicos (UNSCEAR, 2000).

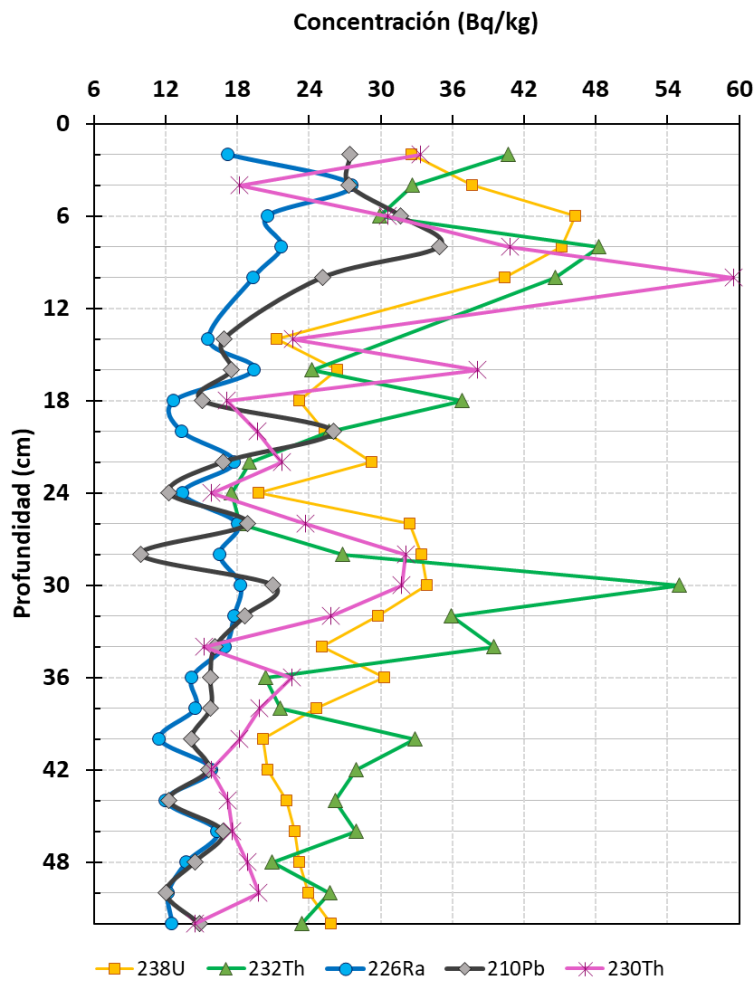


Figura 14. Variación de la concentración de actividad de los radionucleidos en función de la profundidad de la columna sedimentaria para el Río Piedras.

Las concentraciones de actividad para el ^{232}Th están comprendidas entre 19-50 Bq/kg dentro de los valores normales. La distribución de estos elementos a lo largo de la columna sedimentaria coincide con lo discutido en las secciones anteriores para elementos estables y fracciones granulométricas. El pico a los 30 cm que presenta este elemento coincide con los picos asociados a enriquecimientos naturales, además este elemento no está asociado a ninguna fuente de contaminación de estudio (Bolivar et al., 2002). El resto de elementos de la serie del Uranio imita el comportamiento del ^{232}Th por lo que se corrobora que no existe una contaminación antropogénica de elementos radiactivos.

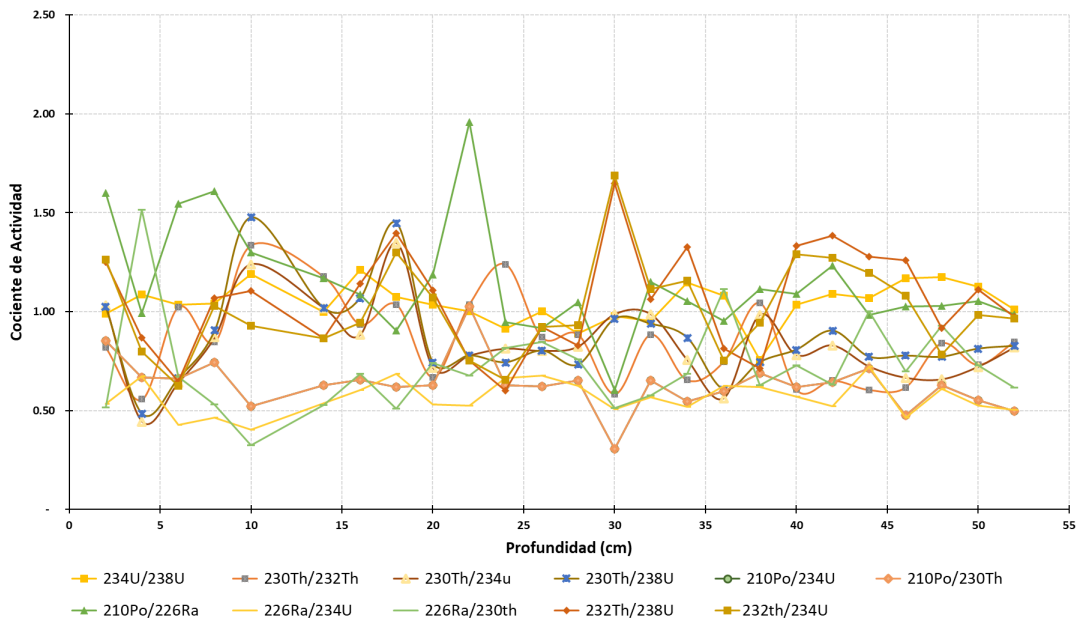


Figura 15. Representación de los cocientes de actividad a lo largo de la columna sedimentaria.

En la Figura 15 se muestra el cociente de las actividades de los diferentes radionúclidos estudiados que nos ayuda a corroborar lo comentado previamente. Los datos se encuentran en el Anexo 9. El estudio de estos cocientes en este contexto proporciona información valiosa sobre la posible contaminación radiactiva de los sedimentos y su fuente de contaminación. El cociente entre el $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ se encuentra en torno a 1 a lo largo de la columna sedimentaria lo que coincide con sedimentos estuarinos sin perturbar (Somayajulu and Goldberg, 1966; Martin et al., 1978; Bolívar et al., 2002). Además, no se muestra un enriquecimiento de los elementos de la serie del uranio como se puede comprobar con el cociente de actividades inferior. La presencia de tantos valores entorno a la unidad nos indica que no presenta una contaminación significativa de elementos radiactivos. ^{226}Ra .

	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$	$^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$	$^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$	$^{210}\text{Po}/^{234}\text{U}$	$^{210}\text{Po}/^{230}\text{Th}$	$^{210}\text{Po}/^{226}\text{Ra}$	$^{226}\text{Ra}/^{234}\text{U}$	$^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$	$^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$
Media	1.04	0.84	0.82	0.86	0.62	0.79	1.13	0.56	0.71	1.05
SD	0.10	0.21	0.19	0.21	0.12	0.22	0.3	0.08	0.17	0.3
SEM	0.02	0.04	0.04	0.04	0.02	0.04	0.05	0.02	0.03	0.05

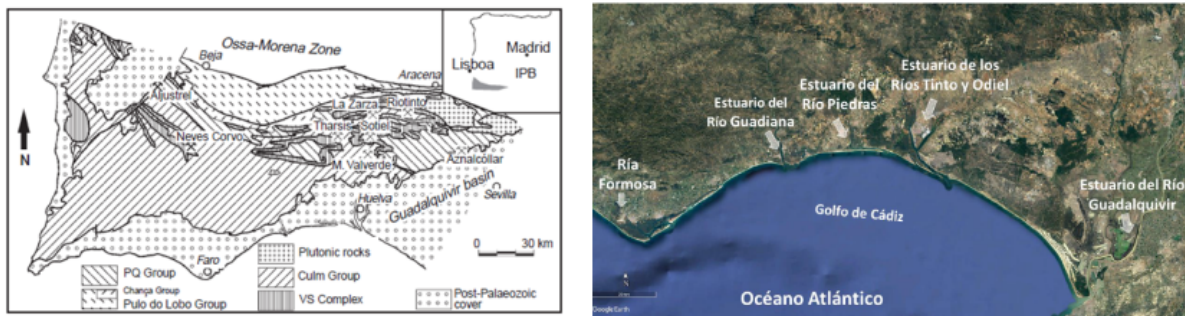
Tabla 6. Valores medios de los cocientes de actividades a lo largo de la cadena sedimentaria para el Río Piedras.

En la Tabla 6 lo que se muestran son los valores medios de los cocientes de actividades que ratifican lo que se muestra en la Figura 15. Destaca para el cociente

$^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$ que el radio presenta menores concentraciones haciendo que disminuya este cociente debido a que este elemento es altamente soluble con la salinidad.

3.1.5. Elección del fondo

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en las secciones anteriores, y analizando los resultados de otros autores para el mismo sistema, el río Piedras se propone como fondo de referencia ya que con base a estos estudios previos se ha demostrado que no hay fuentes de contaminación relevantes en su entorno que pudieran alterar su estado natural (Caliani et al., 1997; Lario et al., 2016). Esto lo convierte en un sistema cercano al estuario de Huelva y no impactado, con una geoquímica similar (Figura 16). Geográficamente, el río Piedras se encuentra en proximidad al estuario del Tinto y ambos comparten el mismo contexto geológico, ya que están ubicados en el grupo post-volcánico de la Faja Pirítica Ibérica (IPB) (Saez et al., 1999). Esta similitud geológica es crucial, pues los procesos que han dado forma a ambos entornos son comparables, lo que influye en las concentraciones naturales de metales pesados y otros elementos geológicos presentes en ambos lugares. La proximidad geográfica también asegura que las condiciones ambientales, como el clima, tipo de suelo y vegetación, sean semejantes.



(a) Mapa geológico de la IPB (modificado por Carvalho et al. 1976) (b) Imagen de satélite de los estuarios tenidos en cuenta de la costa atlántica del sur de la Península Ibérica.

Figura 16. Comparativa entre el perfil geológico de los estuarios del sureste peninsular y su ubicación geográfica, con la intención de corroborar la similitud geológica del río Piedras y el estuario de Huelva que será objeto de análisis posterior

Para evaluar si el río Piedras es adecuado como fondo de referencia, se ha aplicado el factor de enriquecimiento (FE) como índice de contaminación. Este análisis se ha realizado de dos maneras diferentes; primero utilizando los valores típicos de suelos de la corteza terrestre (Rudnick y Gao, 2003); y en segundo lugar, utilizando los valores medios de los respectivos elementos en otros estuarios del suroeste de la Península Ibérica, que comparten características geoquímicas similares.

Al comparar los factores de enriquecimiento (FE) calculados usando los valores de la corteza terrestre de Rudnick y Gao (2003) con los valores medios de los estuarios del sureste peninsular, representados en la Figura 17, se observa que, en la mayoría de

los casos, los FE calculados con los valores de la corteza terrestre son mayores lo cual probablemente se deba a que los sedimentos estuarinos suelen estar enriquecidos en la mayoría de elementos minoritarios y trazas (Carro et al., 2007).

Elementos como As, Cu, Cd, Pb y Zn presentan un alto enriquecimiento atendiendo a su FE calculado usando las referencias de Rudnick y Gao. Por ejemplo, el arsénico tiene un FE de 10.41 con la corteza terrestre, mientras que, al usar los valores de los estuarios del sureste, su FE disminuye considerablemente a 2.06. Un patrón similar se observa en el cadmio, cobre, plomo y zinc, lo que sugiere que estos elementos están considerablemente enriquecidos en el área del río Piedras en comparación con la corteza terrestre promedio. Este comportamiento encaja con la geoquímica particular de la Faja Pirítica Ibérica, conocida por su riqueza en metales pesados debido a los procesos geológicos e históricos de la zona.

Otros elementos presentan un enriquecimiento moderado. Ti, Cr y Ni, aunque también muestran un FE moderado. Por ejemplo, el titanio tiene un FE de 2.5 usando los valores de Rudnick y Gao, el cual se reduce a 1.26 con relación a los valores de estuarios. Esto podría indicar un enriquecimiento moderado en la zona, posiblemente debido a la composición mineralógica de los sedimentos locales.

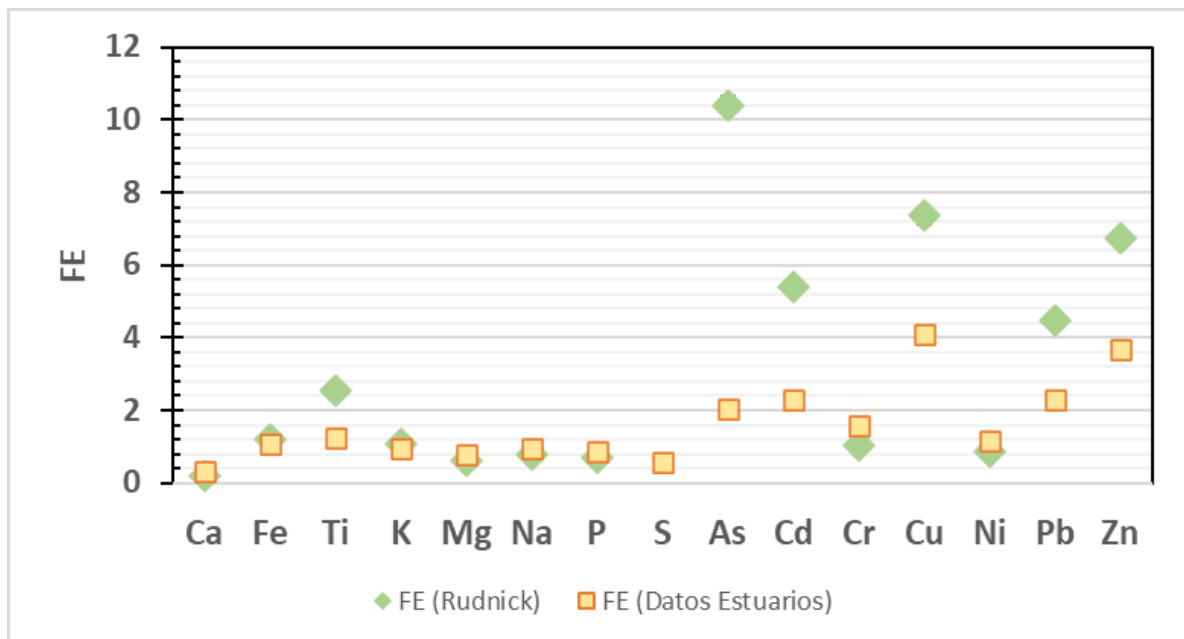


Figura 17. Valores medios de los factores de enriquecimiento calculados a lo largo de la columna sedimentaria con sus errores correspondientes. Los valores verdes corresponden a los FE calculados utilizando valores de fondo de la corteza continental.

Por último, Ca, Fe, K, Mg, Na, P, estos elementos presentan FE más cercanos a la unidad, lo que sugiere que su concentración en el río Piedras no es anormalmente alta comparada con los valores medios de la corteza terrestre o los estuarios del

sureste. Ambos FE coinciden para estos elementos por lo que no indican ninguna anomalía.

El caso del azufre presenta un comportamiento excepcional y debe ser analizado con cuidado. El FE medio para el azufre, calculado utilizando los valores de referencia de Rudnick y Gao (2003) para la corteza terrestre, es extremadamente alto, con un valor de 196 ± 5 . Este valor es significativamente mayor que el de cualquier otro elemento analizado, lo que distorsiona la visualización en las gráficas comparativas. Por este motivo su inclusión en la Figura 17 podría hacer que otros datos parezcan insignificantes en comparación, afectando la claridad y la interpretación de los resultados. La gráfica tiene como finalidad visualizar que ningún elemento supera un FE de 2, salvo Zn y Cu.

La razón principal de este valor desproporcionado es que el valor tabulado para el azufre en la corteza terrestre es el normal para suelo, siendo 97 ppm (ver Anexo 7), pero este valor suele ser mayor para estuarios. Este bajo valor de fondo resulta en un factor de enriquecimiento que, cuando se calcula para el río Piedras, sugiere un enriquecimiento extremadamente alto, lo cual es consistente con la presencia de altos niveles de azufre en la Faja Pirítica Ibérica, una región conocida por sus depósitos de sulfuros masivos.

En resumen, el valor anómalo del FE para el azufre es una consecuencia directa de la baja concentración de referencia en la corteza terrestre, combinada con las altas concentraciones naturales de azufre en la región estudiada. Este resultado subraya la necesidad de considerar el contexto geológico específico al interpretar los factores de enriquecimiento en áreas con características geológicas específicas.

Existen estudios previos que calculan factores de enriquecimiento (FE) para diferentes estuarios (concretamente Famosa, Gadiana, Odiel y Guadalquivir), proporcionando un contexto valioso para la evaluación del río Piedras como fondo de referencia. En el estudio de Barba et al. (2021), se observó que, aunque la mayoría de los elementos estables presentan FE por debajo de 2, existen excepciones importantes, como el Cu, As, Pb y Zn, que muestran valores de FE similares a los encontrados en nuestro estudio. Esto indica que estos elementos pueden estar enriquecidos de manera natural en los estuarios del suroeste de España debido a las características geoquímicas y geológicas de la región.

Por último, de manera adicional, en el Anexo 10, se presentan las distribuciones verticales de los FE para los diferentes elementos, calculados según los dos métodos mencionados anteriormente. Es importante destacar que todas los FE muestran una disminución mínima del 50%, lo que sugiere una reducción significativa en los valores. Además, para los elementos mayoritarios, se observa un enriquecimiento que se mantiene prácticamente constante a lo largo de toda la columna sedimentaria, indicando una distribución horizontal uniforme sin variaciones significativas en profundidad. Esta constancia sugiere que los procesos que han contribuido al enriquecimiento de estos elementos han sido estables a lo largo del tiempo, sin episodios de contaminación reciente o fluctuaciones geológicas abruptas.

Por tanto, tras la discusión realizada en esta sección, el río Piedras se confirma como un fondo de referencia adecuado para nuestro estudio. En la Tabla 7, se presentan los valores medios que utilizaremos para comparar y normalizar los resultados obtenidos en el resto de columnas sedimentarias que serán objeto de análisis en este estudio. Estos valores servirán como línea base para evaluar el grado de contaminación o enriquecimiento en los otros sistemas estuarinos examinados.

	Media	Mediana (P50)	SD	SD-media	P5	P95
Al	5.2	4.5	1.9	0.4	2.9	9.3
Ca	0.296	0.3	0.048	0.01	0.223	0.398
Fe	2.8	2.5	0.8	0.2	1.8	4.4
Ti	0.58	0.58	0.15	0.03	0.27	0.8
K	1.47	1.32	0.37	0.07	1.06	2.26
Mg	0.54	0.48	0.2	0.04	0.28	0.97
Na	1.12	1.15	0.27	0.05	0.64	1.51
P	0.028	0.024	0.011	0.002	0.015	0.052
S	0.73	0.54	0.47	0.09	0.28	1.82
As	30	32	17	3	6	63
Cd	0.29	0.3	0.1	0.02	0.1	0.5
Cr	57	57	18	4	31	101
Cu	123	118	100	20	17	403
Ni	24	21	10	2	12	46
Pb	46	36	29	6	15	127
Zn	271	276	164	33	62	589
Y	14	12.5	4.3	0.9	8	22.2
²³⁸U	28.6	25.8	7.5	1.5	19.9	45.9
²³²Th	30	27	10	2	18	53
²²⁶Ra	16.3	16.3	3.7	0.7	11.6	25.8
²¹⁰Pb	18.7	16.8	6.4	1.3	10.5	33.9
²³⁰Th	24	20	10	2	15	54

Tabla 7. Estadística descriptiva de las concentraciones de los elementos estudiados para el Río Piedras, y que serán usadas como fondo en este trabajo.

3.2. Estuario del Tinto

Una vez establecido un fondo de referencia, para la zona estudio de la contaminación, se procede a evaluar el impacto ambiental en el estuario del Tinto. Para ello, se sigue el mismo procedimiento utilizado previamente, que consiste en el análisis de la contaminación a lo largo de una columna sedimentaria estudiando elementos mayoritarios, metales pesados, arsénico y radionucleidos. En este caso, como se ha descrito al principio del trabajo se elige una ubicación cercana a la balsa de fosfoyesos donde se pretende evaluar el impacto a profundidad.

3.2.1. Granulometría

La granulometría de la muestra T1 revela una tendencia clara a la disminución del tamaño de las partículas a medida que aumenta la profundidad. La Figura 18 compara el valor medio de cada fracción granulométrica con el específico de cada muestra.

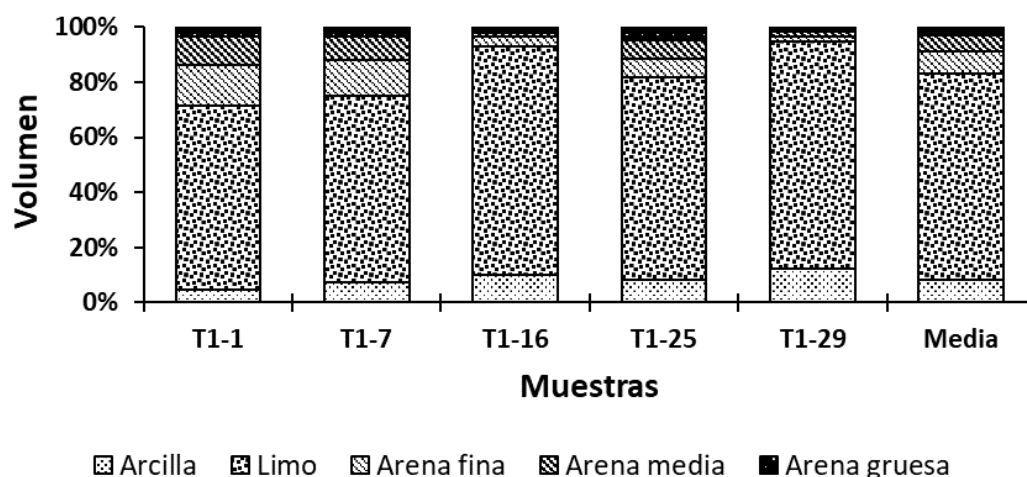


Figura 18. Distribución granulométrica de las muestras de T1 a las profundidades de 2, 14, 32, 50 y 60 cm respectivamente, en orden creciente de izquierda a derecha. La última columna representa la media de las cinco muestras. Valores adjuntos en el Anexo 8.

En las capas superficiales (2 cm y 14 cm), las muestras están compuestas predominantemente por limo, con un 67.2% y 67.9% respectivamente. Además, contienen una cantidad considerable de arena fina (14.5% y 13.0%), y pequeñas proporciones de arena media y gruesa. Sin embargo, a mayor profundidad el limo se convierte en el componente dominante, alcanzando un máximo del 83.2% en la muestra a 32 cm y manteniéndose alto en las muestras a 50 cm y 60 cm con 73.5% y 82.1%, respectivamente.

La proporción de arcilla también aumenta con la profundidad, especialmente notable en las muestras T1-16 y T1-29, donde la arcilla constituye 9.9% y 12.5% respectivamente. En contraste, la cantidad de arena fina y media disminuye drásticamente en las capas más profundas, especialmente en la muestra a 32 cm (T1-16) donde solo el 3.6% de la muestra es arena fina y apenas un 1.3% corresponde a

arena media. Destaca, en la muestra intermedia, T-25, un aumento de la presencia de arenas hasta un 18% de la fracción total.

Sin embargo, en cuanto a la fracción de sedimentos finos (arcilla y limo), la tendencia es clara, las capas más profundas (32 cm, 50 cm y 60 cm) tienen una proporción significativamente mayor de estos sedimentos, con porcentajes del 93%, 82%, y 95% respectivamente. Esto sugiere que las capas inferiores son más compactas y menos permeables. Esta presencia de sedimentos finos en las muestras estudiadas está asociada que la zona de estudio es una zona de baja energía hidrodinámica mareal y alta deposición ya que se encuentra en el interior del estuario. El aumento de la fracción gruesa a los 50 cm debe estar asociada a un periodo de lluvias torrenciales o de mayor energía del agua, del mismo modo que la disminución de fracción gruesa en las capas superficiales es debido a las dinámicas fluviales del río.

El tamaño medio de grano de los sedimentos es de 9 μm lo que los clasifica los limos finos. Esto coincide con lo estudiado para la columna sedimentaria del Río Piedras. La distribución de tamaños de las partículas es bastante homogénea a lo largo de la columna. Las muestras de presentan una distribución granulométrica multimodal bien definida con una concentración en volumen mayoritaria entre 2 y 100 μm , como se puede apreciar en la Figura 19.

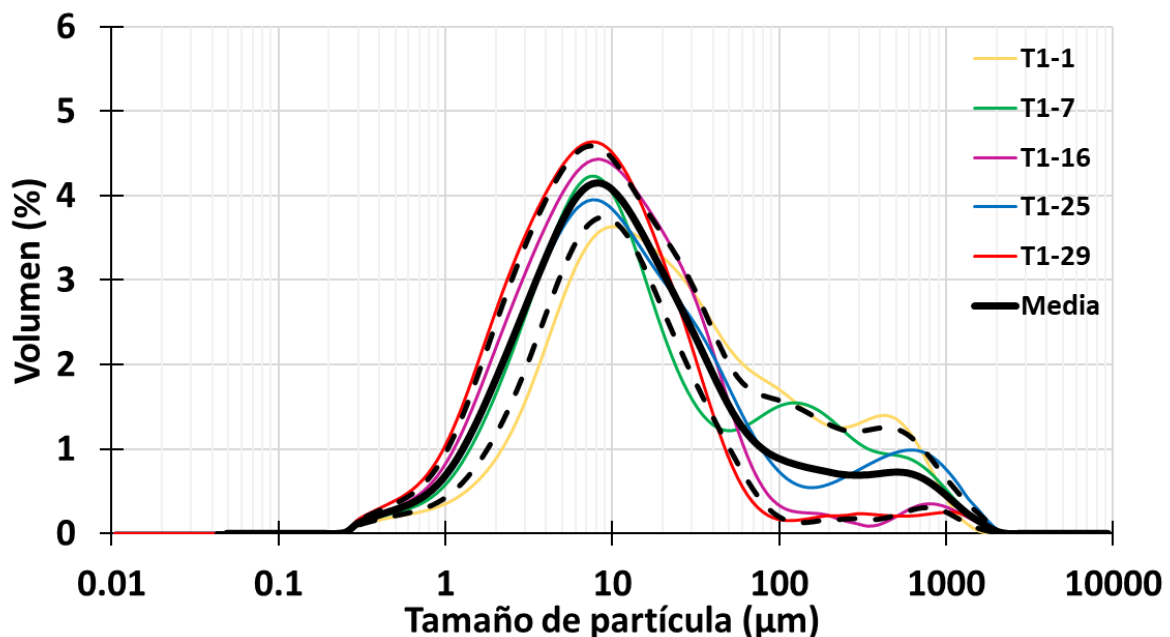


Figura 19. Distribución de tamaños de las partículas para diferentes muestras de T1 a lo largo de la columna sedimentaria con un intervalo de confianza del 68% (una sigma), este se muestra con las líneas discontinuas en el gráfico.

Las curvas granulométricas de las diferentes muestras se encuentran dentro del intervalo de confianza delimitado por las líneas discontinuas. Destacan las muestras superficiales T1-1 y T1-7 que presentan un mayor contenido en fracción gruesa con picos entorno a los 800 y 300 μm respectivamente, lo cual puede deberse a deposición

directa de fosfoyeso, hipótesis que deberemos verificar a partir de la composición multielemental de las muestras.

Las características de la textura de la muestra T1 coincide con lo esperado para sistemas estuarinos. Comparando con estuarios de la zona, sigue predominando la fracción fina (arcilla y limo), en torno al 80% (Borrego et al., 1990; Delgado et al., 2012).

Los valores medios de las fracciones granulométricas medias para el testigo del Tinto y del Río Piedras son muy parecidas como podemos apreciar en la Tabla 8. La desviación estándar asociada a la medida, en este caso, es relativamente más baja ya que la columna es relativamente más homogénea que la que se estudió para el río piedras.

Arcilla	Limo	Arena fina	Arena media	Arena gruesa	Gravel
8 ± 3	74 ± 8	8 ± 6	6 ± 4	3.1 ± 1.3	0.021 ± 0.014

Tabla 8. Valores medios de cada fracción granulométrica a lo largo de la columna sedimentaria para T1 con incertidumbre estándar.

3.2.2 Elementos mayoritarios

La Figura 20 muestra la distribución de concentración de elementos en la columna sedimentaria de la muestra T1, situada en la orilla de la balsa de fosfoyesos. Elementos como Al, Ca, K y Mg presentan distribuciones simétricas en torno a la mediana, sin valores atípicos significativos. Los cuartiles cercanos entre sí indican que las concentraciones de estos elementos están bastante concentradas, con poca variabilidad, lo que sugiere una distribución uniforme a lo largo de la columna sedimentaria. El Al presenta una concentración media típica para suelos no impactados. El Ti presenta concentraciones bajas, pero con un amplio rango intercuartílico y una media desplazada de la mediana. El Ca presenta una concentración un orden de magnitud superior al fondo establecido.

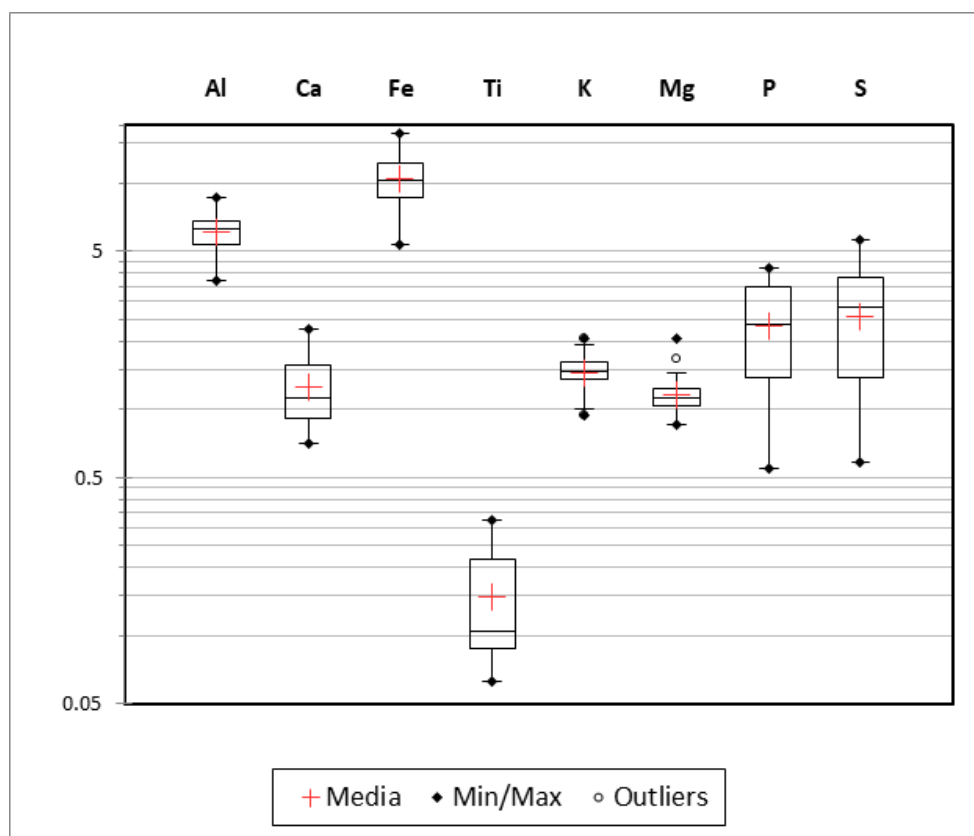


Figura 20. Diagramas de caja de los elementos mayoritarios para T1. Las líneas horizontales que delimitan la caja corresponden a los cuartiles Q1 y Q3, mientras que la situada en el interior es la mediana (Q2). ♦ Valores máximo y mínimo. + Media. o Valores atípicos. N = 25 muestras.

El Fe en la muestra T1 tiene una amplia variabilidad, con concentraciones que oscilan entre 5.3% y 16.5%, y una mediana de 10.3%, es significativamente superior a los valores de fondo del Río Piedras (2.85%) y otros estuarios no perturbados (2.2%). La alta desviación estándar (ver Anexo 11) refleja una gran dispersión en los valores de Fe. La distribución del Fe es bastante amplia y podría indicar la presencia de varios episodios o fuentes de contaminación, con posibles valores atípicos.

Ocurre de igual con el P, con valores que van desde 0.55% a 4.2%. Este elemento, aunque tiene media y mediana prácticamente iguales, la alta desviación estándar nos indica que, aunque la distribución sea simétrica hay una amplia variabilidad entre los datos. Además, estos valores son mucho más altos que los valores típicos de sedimentos no alterados que suelen estar por debajo de 0.1%. Este elemento es 80 veces superior al nivel medio de fósforo en estuarios del sureste peninsular que este entorno al 0.03% (ver Tabla 4) Esto indica una influencia clara de los FY.

La distribución del azufre, para T1 también es bastante amplia con una mediana ligeramente superior a la media.

A continuación, se estudia la distribución de estos elementos a lo largo de las columnas sedimentarias, como se hizo para el estudio del Río Piedras.

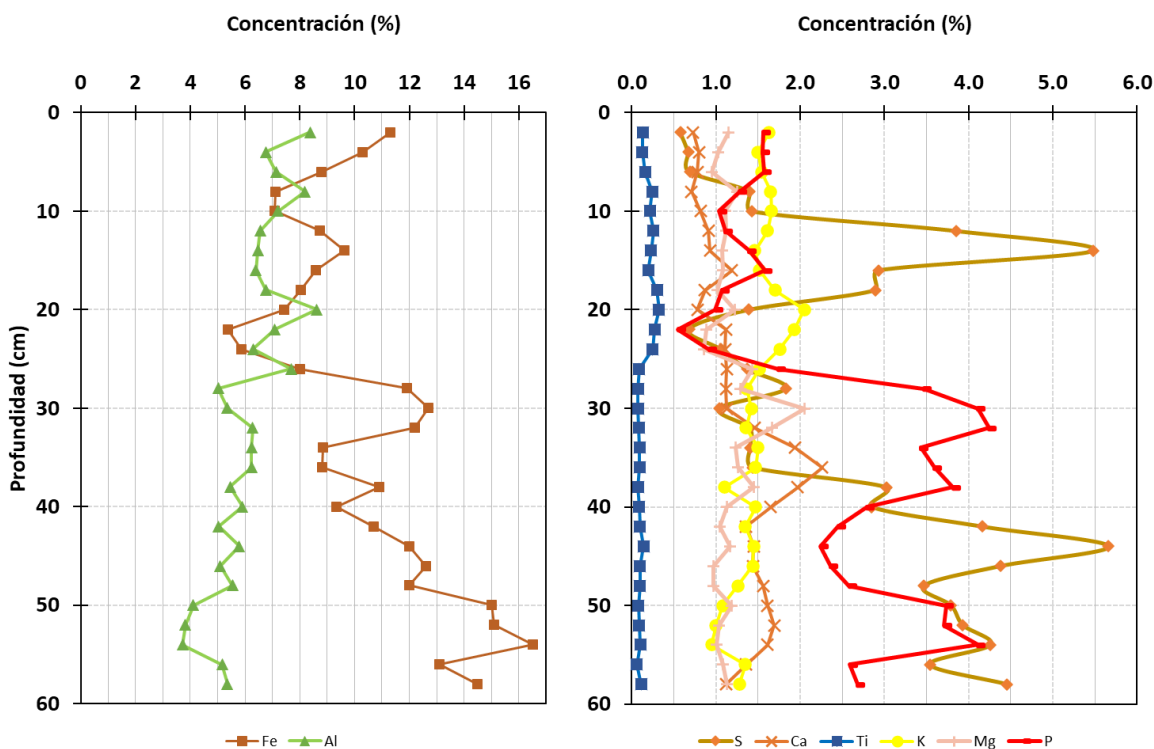


Figura 21. Variación de concentraciones en función de la profundidad para los elementos mayoritarios de la columna T1. Se separan en dos gráficas para discernir con mayor claridad el perfil vertical y que la diferencia de escalas no opaque picos significativos

Como se puede observar en la Figura 21 se presenta la concentración de elementos mayoritarios en función de la profundidad para los mismos elementos seleccionados en el estudio del Río Piedras, ahora aplicada al testigo T1, ubicado en el borde de la orilla de la balsa de fosfoyesos. Al examinar elementos como Al, Mg, K y Ti, se evidencia que estos mantienen un comportamiento relativamente similar y homogéneo a lo largo de la columna sedimentaria.

El aluminio, presenta concentraciones que fluctúan levemente entre valores de suelo típicos [5%-9%]. El valor observado en T1 se mantiene en torno al 6.1%, lo cual es coherente con la presencia natural de este elemento en sistemas sedimentarios similares. La cercanía a la balsa influye de manera significativa en las concentraciones de este elemento, de hecho, su presencia en el sistema está dominado, en general, por la influencia del drenaje ácido de minas (DAM); los lixiviados de fosfoyesos contienen aproximadamente 6 ppm de Al, en comparación con los 100 ppm registrados en el Río Tinto, específicamente en la zona como la de Niebla (Guerrero et al., 2021a, b).

El Mg y el K presentan concentraciones estables a lo largo de la columna. El K, con una concentración constante cercana al 1.5%, coincide con los valores reportados para suelos no contaminados y es similar al registrado en el fondo del Río Piedras (1.47%) y en otros estuarios como el Guadiana (1.65%) y el Odiel (1.32%). El Mg, con

un valor medio de 1.17%, supera ligeramente los valores de fondo del Río Piedras (0.54%) y otros estuarios.

El calcio muestra una variabilidad significativa a lo largo de la columna, con un valor medio de 1.26%, que es un orden de magnitud mayor al registrado en el fondo del Río Piedras (0.30%). Esto indica una clara influencia de los fosfoyesos en la columna sedimentaria de T1. El incremento del Ca coincide con los procesos de producción de ácido fosfórico, en los que el azufre y el calcio precipitan en forma de fosfoyeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (Bolívar et al., 1995a).

	Al	Ca	Fe	Ti	K	Mg	P	S
Media	6.0	1.32	10.5	0.15	1.45	1.18	2.4	2.8
Mediana (P50)	6.1	1.28	10.2	0.10	1.46	1.13	2.5	2.9
SD	1.2	0.4	3.0	0.08	0.26	0.25	1.2	1.5
SD-media	0.2	0.08	0.6	0.02	0.05	0.05	0.2	0.3
P5	3.8	0.73	5.5	0.07	0.97	0.87	0.7	0.8
P95	8.5	2.16	16.0	0.32	2.01	1.92	4.2	5.6

Tabla 9. Concentraciones medias y estadística de elementos mayoritarios a lo largo de la columna sedimentaria para T1.

El hierro y el azufre presentan concentraciones que son un orden de magnitud mayores comparadas con las obtenidas para el fondo. El hierro, que triplica en esta muestra las concentraciones de fondo, es un indicador predominante del impacto del DAM, aunque también está presente en lixiviados de los fosfoyesos, igual que el azufre, que refleja la contaminación tanto por sulfatos provenientes del DAM como por la lixiviación de fosfoyesos. Los picos marcados en la concentración de S a 44 cm y 14 cm están acompañados por incrementos más discretos de Fe, sugiriendo una relación directa entre estos elementos y los procesos de lixiviación. Sin embargo, el aumento en S y Fe en la zona de los 35-25 cm no va acompañado de un incremento en el calcio, que también podría ser un marcador de contaminación por fosfoyesos, pero cuya mayor solubilidad puede explicar su ausencia en estas capas.

El fósforo es un buen marcador del impacto de los lixiviados de las balsas de FY (Castillo.J.M et al., 2024). Este elemento, en dichas balsas, es muy móvil y se encuentra disuelto en concentraciones muy altas (unos 10 g/L de fosfato), en el agua de poro de los fosfoyesos en forma de ácido fosfórico (Guerrero, et al., 2019). Destaca la alta concentración de P de los 58 a los 30 cm con valores dos veces superiores a los que se observan tras los 20 cm donde se produce una pronunciada caída. Esto indicaría un claro cese de la actividad de vertido.

Teniendo en cuenta que la tasa de sedimentación asociada al estuario es 1cm/año (tesis Enrique) a los 20 cm rondaríamos los años 2000/1998 que fue cuando cambió la política de gestión de los vertidos de la planta de producción de ácido fosfórico. Este cambio en la gestión de residuos está directamente asociado con la marcada disminución en la concentración de P observada a partir de esa profundidad, lo que

refleja una reducción significativa en los vertidos de fosfoyesos a partir de ese momento. También presenta un pico entorno a los 15 cm más leve.

Además, esta reducción en el P se correlaciona con otros indicadores de contaminación por fosfoyesos, como el S, Fe y Ca (o Uranio/Radio, como se verá posteriormente) a profundidades similares.

En general, los elementos mayoritarios en T1 reflejan patrones consistentes con la influencia de la contaminación en un entorno afectado por el DAM y la proximidad a las balsas de fosfoyesos. Elementos como Al, Mg, K y Ti presentan concentraciones estables y similares a los valores de fondo, lo que sugiere estabilidad natural en estos elementos. En contraste, Fe, S, Ca y P muestran concentraciones elevadas y variabilidad que indican la influencia de procesos contaminantes, relacionados tanto con el DAM como con la actividad industrial en la región.

3.2.3. Elementos minoritarios y traza

El análisis de los elementos minoritarios en los sedimentos es fundamental para entender cómo se comporta la contaminación en los ambientes acuáticos, especialmente en áreas impactadas por actividades industriales, como las balsas de fosfoyesos. En estos entornos, se ha observado que los niveles de metales pesados en sedimentos tienden a aumentar. Los estuarios, como el que estamos estudiando, tienen la capacidad de actuar tanto como **trampas** de contaminantes, donde los sedimentos atrapan y almacenan los metales pesados, como **liberadores**, cuando las condiciones ambientales cambian (por ejemplo, variaciones en el pH, redox o presencia de ciertos compuestos orgánicos). Esto significa que, en función del entorno, los sedimentos pueden retener diversas especies químicas, o liberarlas nuevamente al agua en función de los cambios fisicoquímicos del agua, influyendo directamente en la calidad del agua y la dinámica de los contaminantes en el ecosistema.

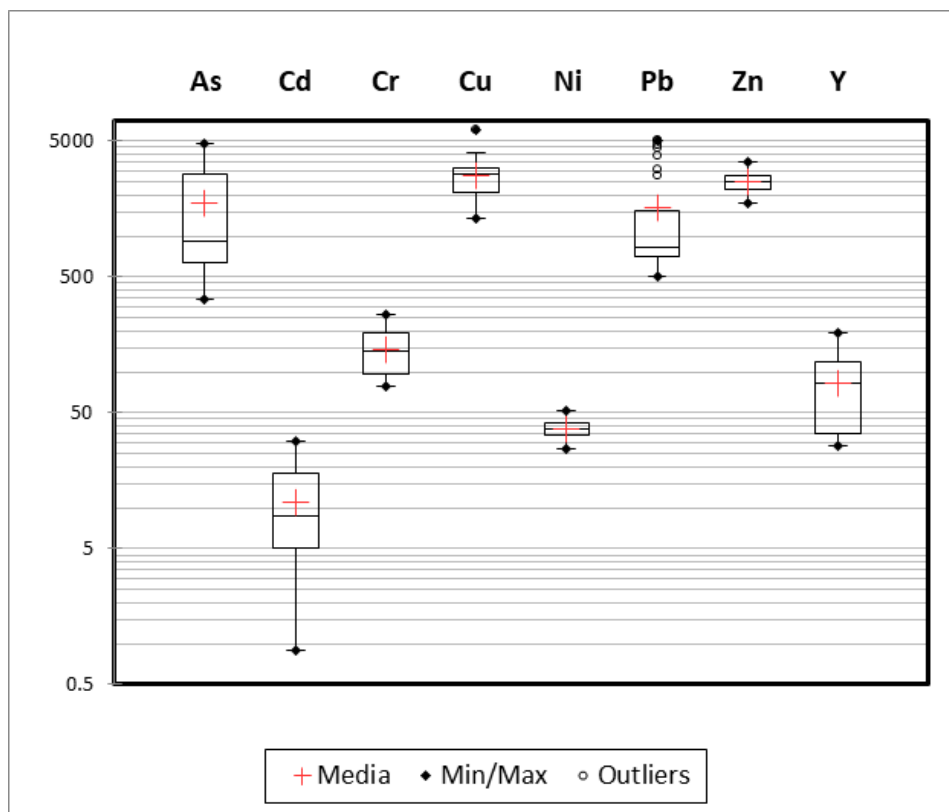


Figura 22. Diagramas de caja de los elementos minoritarios para T1. Las líneas horizontales que delimitan la caja corresponden a los cuartiles Q1 y Q3, mientras que la situada en el interior es la mediana (Q2). ♦ Valores máximo y mínimo. + Media. o Valores atípicos. N = 25 muestras.

En la muestra T1, los elementos minoritarios como el arsénico, plomo y cadmio muestran distribuciones con asimetría positiva, lo que significa que presentan valores máximos extremos que elevan la media por encima de la mediana.

Al comparar con los valores de fondo, el As en T1 tiene una media de 1745 ppm, superior al valor de fondo del Río Piedras (30 ppm) y a los valores registrados en otros estuarios como la Ría Formosa (17 ppm) y el Guadiana (18 ppm). El Pb, con una media de 1612 ppm en T1, es igualmente alto en comparación con el fondo (46 ppm), superando ampliamente los valores de la Ría Formosa (14 ppm) y el Guadiana (32 ppm), sugiriendo también una fuente de contaminación importante. El Cd, con 11.0 ppm en T1, supera notablemente el valor de fondo (0.30 ppm), siendo más del doble de lo observado en la Ría Formosa (0.13 ppm) y el Guadiana (0.08 ppm). La distribución de las concentraciones de estos elementos se muestra en la Figura 22.

Se hacen comparaciones entre concentraciones de un mismo elemento para diferentes estuarios ya que al calcular sus intervalos de confianza respectivos estos no se superponen.

Por otro lado, Cr, Cu, Ni, Zn e Y presentan distribuciones más simétricas. El Cr, con una media de 147 ppm en T1, es superior al fondo (57.4 ppm) y es mayor que en estuarios como el Guadiana (23 ppm) y el Odiel (15 ppm). El Cu, con 2810 ppm en

T1, está muy por encima del fondo (123 ppm), y muy superior a los observados en otros estuarios.

Destacan elementos que son menos abundantes en sedimentos del estuario del tinto como el cromo y el itrio que muestran concentraciones muy elevadas.

La variación de las concentraciones en función de la profundidad (Figura 23) muestra un comportamiento conjunto para el plomo y el arsénico, con concentraciones máximas de aproximadamente 5000 ppm en las capas profundas, reduciéndose a valores entre 500 y 1000 ppm a partir de los 30 cm hasta la superficie. Estas concentraciones son significativamente superiores a los valores de fondo, con el As alcanzando concentraciones medias 60 veces mayores, y el Pb mostrando niveles 35 veces superiores a los de referencia.

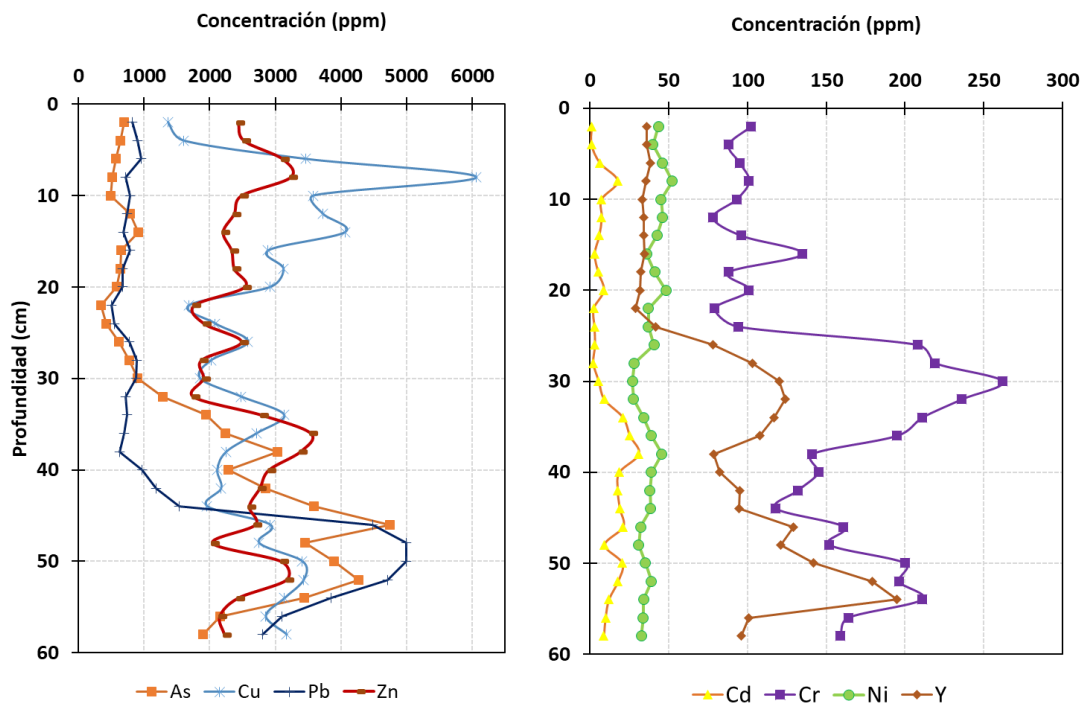


Figura 23. Perfil vertical de las concentraciones en ppm obtenidas para los metales pesados, arsénico e itrio en función de la profundidad para la columna sedimentaria para la muestra T1.

Las concentraciones extremadamente altas de Pb y As observadas en las capas más profundas de la columna sedimentaria podrían estar relacionadas con los lixiviados de fosfoyeso, así como con eventos pasados de mayor actividad industrial o vertidos, ya que al inicio de las balsas de fosfoyeso (hasta el año 1998), las aguas de bombeo a pH = 1-2 se vertían directamente a la Ría del Tinto. El Pb muestra una alta afinidad por la fracción oxidable, donde puede alcanzar hasta un 92% de su contenido total, lo que sugiere que una vez depositado en el sedimento, su movilidad se reduce significativamente, promoviendo su acumulación en las capas más profundas a lo largo del tiempo (Pérez-López et al., 2010). Además, durante la mezcla de lixiviados de fosfoyeso con agua de mar, el Pb tiene una alta capacidad de precipitación

(alrededor del 50%), contribuyendo a su concentración en los sedimentos. Por otro lado, el As tiende a encontrarse en su totalidad en la fracción soluble en agua bajo condiciones de pH ácido, lo que indica que, en el pasado, episodios de vertidos ácidos pudieron haber movilizadado grandes cantidades de As que luego se precipitaron en las capas más profundas. Este comportamiento químico, combinado con la menor movilidad actual de estos elementos en las capas superficiales, podría explicar los picos de concentración observados en profundidad (Elbaz-Poulichet et al., 2000; Sáinz et al., 2004).

Por otro lado, el cobre y el zinc muestran una correlación en sus patrones de concentración a lo largo de la columna sedimentaria, con un pico común a los 24 cm de profundidad. Ambos elementos son altamente móviles y tienden a acumularse en sedimentos cercanos a las balsas de fosfoyesos (Perez-Lopez et al., 2016). Sin embargo, a partir de esta profundidad, el Cu experimenta un incremento más pronunciado que el Zn, con concentraciones de Cu unas 22 veces superiores a las de fondo, mientras que las de Zn son 10 veces mayores. Este comportamiento resalta la capacidad de estos elementos para concentrarse en los sedimentos, influenciados tanto por procesos naturales como por fuentes antrópicas.

	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Y
Media	1870	12	153	2890	38	1694	2498	87
Mediana (P50)	1590	9	149	2870	38	785	2455	95
SD	1380	8	54	896	6	1586	503	47
SD-media	300	2	11	170	1	300	100	10
P5	371	2	78	1740	27	515	1754	30
P95	4576	29	253	5360	51	5000	3484	189

Tabla 10. Valores medios de las concentraciones a lo largo de la columna sedimentaria de los elementos minoritarios estudiados para el T1.

El cadmio y el níquel presentan variaciones relativamente homogéneas a lo largo de la columna sedimentaria, con picos significativos comunes a los 38 cm, 20 cm y 8 cm. En el caso del Cu, se observa un pico similar a los 8 cm, aunque de manera menos marcada. A pesar de que en la gráfica las concentraciones de Cd y Ni pueden parecer menos destacadas, es importante resaltar que el Cd está dos órdenes de magnitud por encima de los valores de fondo, mientras que el Ni se encuentra 1.5 veces por encima de estos valores. En particular, el Cd, con concentraciones cercanas a 10 ppm en los lixiviados de fosfoyesos (FY), está presente en mayores cantidades que en el drenaje ácido de minas (DAM), lo que indica una exposición clara de los sedimentos a vertidos industriales relacionados con FY (Guerrero et al., 2021a).

Por otro lado, tanto el cromo como el itrio siguen un patrón de comportamiento similar, con concentraciones elevadas hasta los 25 cm, para luego descender en las capas superiores. Las concentraciones de Cr son 2.5 veces superiores a los valores de fondo, mientras que las de Y son 6 veces mayores. Se observan picos conjuntos en varias profundidades, como a los 55 cm, 46 cm y 30 cm, seguidos por un notable descenso después de los 25 cm.

La acumulación de estos elementos traza en los sedimentos no depende únicamente de su concentración en el agua, sino también de las características texturales del sedimento. Los sedimentos más finos, que tienen una mayor superficie específica, tienden a retener más fácilmente estos elementos, mientras que los sedimentos de mayor granulometría tienden a acumular menos, afectando la distribución vertical de estos contaminantes.

3.2.4. Radionucleidos naturales.

En el estuario del Río Tinto, la contaminación por radionucleidos naturales se origina principalmente de dos fuentes. La primera es el drenaje ácido de mina (DAM), que afecta al Río Tinto debido a la oxidación de los residuos mineros presentes en la Faja Pirítica Ibérica. Este proceso libera metales pesados y radionucleidos al agua, contribuyendo significativamente a la carga contaminante del estuario. La segunda fuente es el apilamiento de fosfoyesos (FY), residuos industriales generados durante la producción de ácido fosfórico. Estos fosfoyesos contienen radionucleidos de largo periodo, como el uranio y el torio, que se acumulan en las balsas situadas cerca del estuario, afectando tanto a los sedimentos como a la calidad del agua. Según estudios realizados, la descarga de contaminantes de estas fuentes tiene un impacto considerable en el estuario, aunque el DAM representa una contribución mayor en términos de volumen total de contaminantes vertidos.

El estudio de diversos radionucleidos emisores alfa de larga semivida se centra en aquellos de la serie del ^{238}U , debido a su relevancia en las concentraciones elevadas liberadas desde las balsas de fosfoyesos en sus lixiviados, siendo los niveles de U unos 3-4 órdenes de magnitud superiores a aguas superficiales no contaminadas (Perez-Moreno et al., 2018). Estos radionucleidos son transportados a través del estuario, acumulándose en los sedimentos y pudiendo afectar los ecosistemas acuáticos de la región.

El uranio es un elemento de especial interés en este estudio, dado que se encuentra en los lixiviados de los fosfoyesos (FY) con una concentración media de unos 200 Bq/kg de ^{238}U , lo que es 4 veces superior a los niveles típicos encontrados en suelos no contaminados. Esto se debe a la alta solubilidad del uranio en condiciones ácidas, lo que facilita su movilidad en el ambiente estuarino. Por otro lado, los fosfoyesos en sí contienen alrededor de 100 Bq/kg de ^{238}U , una concentración considerablemente inferior a la de los lixiviados. En cuanto al ^{226}Ra , aunque los fosfoyesos contienen alrededor de 650 Bq/kg, la concentración de ^{226}Ra en los lixiviados es mucho menor, aproximadamente 0.5 Bq/kg, debido a su baja solubilidad en medios ácidos. Este comportamiento diferencial entre el uranio y el radio es crucial para entender la movilidad y la distribución de estos radionucleidos en el sistema estuarino.

El estudio de la concentración de actividades a lo largo de la cadena sedimentaria tomada en este estuario muestra en primera instancia niveles de ^{238}U y sus

descendientes notablemente superiores a los valores de fondo y a los observados en otros estuarios. Las concentraciones de ^{238}U y ^{234}U se encuentran en un rango de 250-1800 Bq/kg, mientras que el ^{230}Th oscila entre 60-1100 Bq/kg, el ^{226}Ra entre 60-1000 Bq/kg, y el ^{210}Pb entre 150-1000 Bq/kg. Estos valores son dos órdenes de magnitud mayores que los encontrados en el fondo del Río Piedras y en estuarios no afectados por fosfoyesos, lo que pone de manifiesto la influencia directa de la actividad industrial en el estuario del Río Tinto.

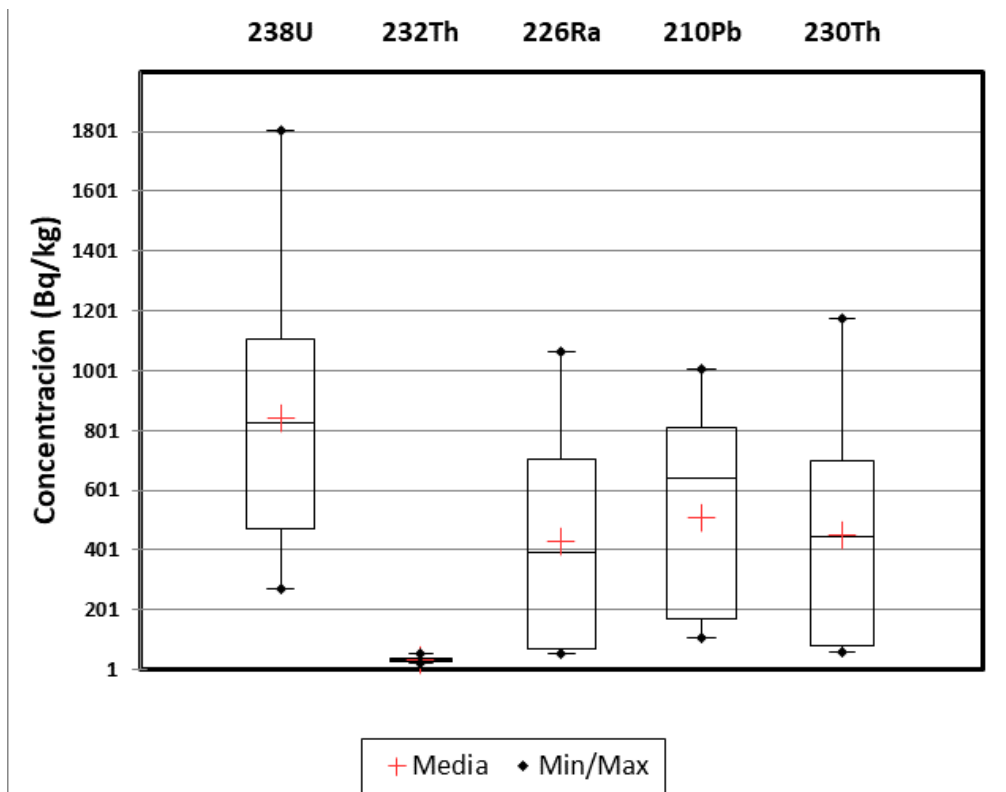


Figura 24. Diagramas de caja de los radionucleidos estudiados para T1. Las líneas horizontales que delimitan la caja corresponden a los cuartiles Q1 y Q3, mientras que la situada en el interior es la mediana (Q2). ♦ Valores máximo y mínimo. + Media. o Valores atípicos. N = 25 muestras.

Estos valores de actividad coinciden con trabajos previos donde se establece la distribución de la radiactividad en procesos de producción de ácido fosfórico en las principales etapas del proceso químico y en los subproductos obtenidos en las fábricas situadas en el estuario. Determinándose concentraciones de actividad para radionúclidos de la serie del uranio entre 700 y 1500 Bq/kg y un buen equilibrio secular entre ^{226}Ra y ^{210}Po en las rocas fosfáticas utilizadas en estas fábricas (Bolívar et al., 1993, 1995, 1996). Se encuentra totalmente dentro del marco de este trabajo.

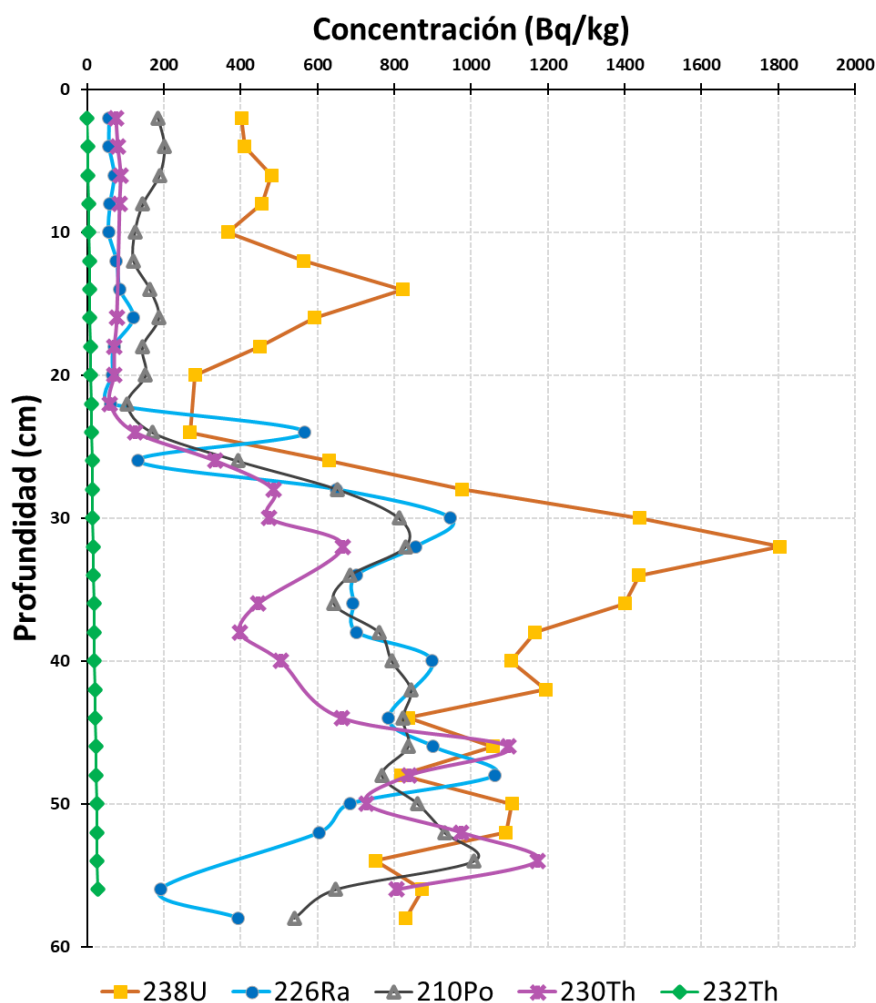


Figura 25. Variación de la concentración de actividad de los radionucleidos en función de la profundidad de la columna sedimentaria para el Río Piedras.

El patrón de distribución de los radionucleidos de la serie del ^{238}U y sus descendientes muestra similitudes entre los distintos isótopos, con una considerable variabilidad en la columna sedimentaria en cuanto a picos de concentración. En la Figura 25, se observa un aumento progresivo en la concentración de actividad desde los 60 cm de profundidad, alcanzando un pico máximo a los 32 cm, el cual se refleja también en otros elementos. Posteriormente, se produce una caída brusca en la concentración, lo que sugiere la posible implementación de una medida paliativa o un cambio en las prácticas de gestión de residuos durante ese periodo de sedimentación.

La proximidad de esta muestra a la balsa de fosfoyesos refuerza la hipótesis de una contaminación significativa por radionucleidos. Es importante destacar que los diferentes radionucleidos relacionados con la producción de ácido fosfórico presentan comportamientos diferenciados. El comportamiento del ^{226}Ra refleja una exposición a contaminación directa, ya que este elemento tiene baja solubilidad y se asocia principalmente a la fracción sólida de los fosfoyesos (Martínez-Aguirre et al., 1994) de los sedimentos entre los 60 y 22 cm de profundidad, coincidiendo con los años 1998-2000. Este periodo se alinea con un cambio en la política de gestión de residuos en

la región, lo que es evidente en la disminución posterior de las concentraciones de ^{226}Ra y ^{210}Pb que se comporta igual.

A partir de los 22 cm de profundidad, no se observan signos de contaminación directa. Sin embargo, se observan picos en la concentración de ^{238}U , lo que sugiere que, en esta etapa, la contaminación está mayormente relacionada con procesos de lixiviación. Según estudios previos, los radionucleidos de la serie del uranio, especialmente el ^{238}U tienen una alta solubilidad en condiciones ácidas (como las observadas en las balsas de fosfoyesos). Estos elementos pueden ser liberados hacia las aguas subterráneas o superficiales a través de procesos de lixiviación, lo que facilita su transporte y su eventual acumulación en el estuario. La lixiviación de los fosfoyesos, especialmente en la zona cercana a la balsa 2, ha sido responsable de la presencia prolongada de uranio en las aguas de lixiviación, con concentraciones hasta 300 Bq/L de ^{238}U .

El pico del ^{238}U a los 15 cm podría ser debido a la construcción en altura en la zona 2 que se realizó de manera progresiva mientras se seguían depositando residuos (Guerrero-Márquez et al., 2017).

Teniendo en cuenta que para sedimentos no contaminados de esta zona geográfica se han determinado concentraciones de actividad de isotopos de uranio, torio y radio sobre 40 Bq/kg (Martines-Aguirre et al., 1991; Bolivar et al, 1992) se corrobora las elevadas concentraciones de estos elementos en el estuario del tinto.

	^{238}U	^{232}Th	^{226}Ra	^{210}Pb	^{230}Th
Media	893	36	474	544	504
Mediana (P50)	837	34	586	650	481
SD	395	7	356	318	359
SD-media	79	2	73	62	80
P5	272	23	57	111	61
P95	1695	52	1033	981	1170

Tabla 11. Valores medios y estadística de las concentraciones a lo largo de la columna sedimentaria de los elementos minoritarios estudiados para el T1.

En la siguiente figura se muestra el valor medio de los cocientes de actividades a lo largo de la columna sedimentaria para cada elemento. El cociente de actividades de isotopos Th/U del conjunto de muestras recogidas aguas abajo oscila entre 0.04 ± 0.02 y 0.56 ± 0.08 , lo cual es muy bajo en comparación con el rango reportado para material sedimentario clástico, que es de 3 a 5 (Gascoyne, 1992). De manera similar, se han encontrado cocientes Th/U de 5 o más en los sedimentos del río Guadalquivir, lo que representa valores típicos para los sedimentos fluviales de ambientes no perturbados (Martínez-Aguirre & García-León, 1992). Por lo tanto, es evidente que los sedimentos están considerablemente enriquecidos en U. Los datos y estadística correspondiente a este análisis se pueden ver en el Anexo 14.

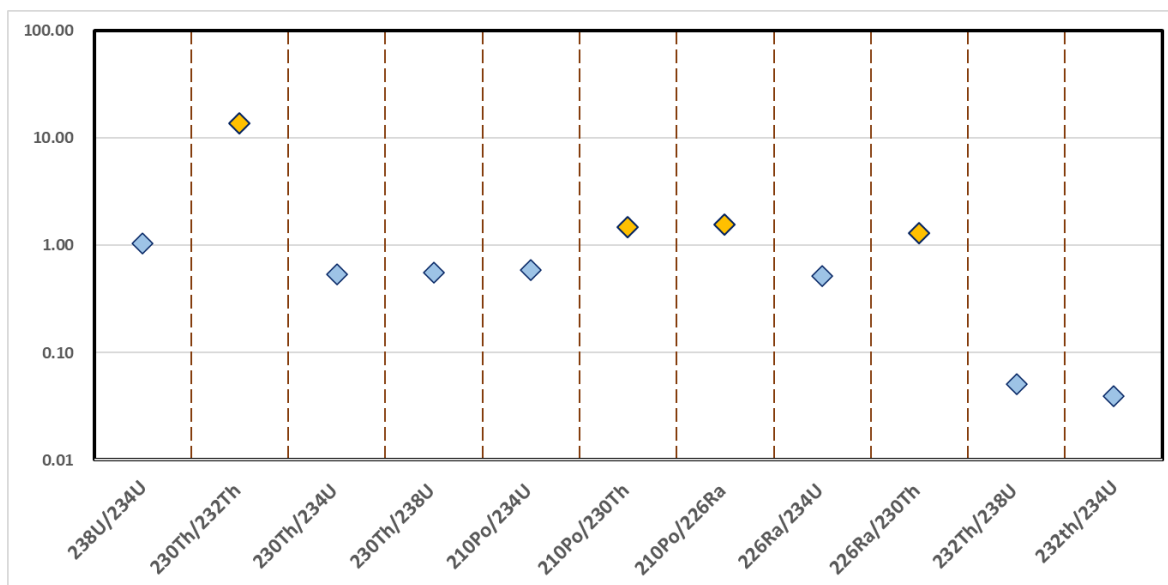


Figura 26. Valores medios del cociente de actividades a lo largo de la columna sedimentaria para T1.

El estudio del cociente de actividades $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ es muy útil en investigaciones ambientales, ya que compara dos isótopos de torio que provienen de diferentes series de desintegración (ver Figura 27).

En suelos y sedimentos no perturbados, el cociente $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ suele rondar valores cercanos a 1, dado que el ^{232}Th es un elemento presente de manera natural en el medio ambiente. Sin embargo, en este estudio, los valores observados del cociente son considerablemente más altos, lo que indica una acumulación de ^{230}Th asociada a la liberación y posterior decaimiento del uranio en el entorno. Este comportamiento sugiere que los sedimentos han estado expuestos a una fuente externa de contaminación radiactiva, probablemente relacionada con los vertidos industriales o la lixiviación de fosfoyesos.

En la columna sedimentaria analizada, el valor promedio del cociente $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ es de 13, lo que indica contaminación significativa en toda la muestra. Antes del cambio en la política de gestión el cociente de estos isotopos medio en el estudio del tinto rondaba los 10, llegando a alcanzar los 37.3 en el Río Odiel cuando se producían vertidos directos (Martinez-Aguirre et al., 1994; San Miguel et al., 2001).

Al observar la evolución de este cociente a lo largo del perfil vertical (figura 27), se identifican tres periodos diferenciados:

De 40 a 60 cm: Esta franja presenta los valores más altos registrados del cociente $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ en toda la columna sedimentaria. Este incremento significativo se relaciona con un periodo histórico de vertidos directos y acumulación de residuos radiactivos, que coincide con la época de mayor actividad industrial. En este periodo, los residuos de fosfoyesos se acumulaban directamente en la zona 2, que está más cercana al lugar donde se extrajo esta columna.

De 22 a 40 cm: En esta franja, el cociente $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ no es tan elevado como en los estratos más profundos. Este comportamiento podría estar asociado a la transición en la gestión de los vertidos. En este periodo, se cambió la zona de deposición de residuos en lugar de la zona 2, que ya estaba llena, se desplazan hacia la zona 4, una región más alejada. Aunque continuaban siendo vertidos directos, el impacto en la columna de sedimentos fue menos intenso, dado que los vertidos ya no se realizaban en la zona más cercana a nuestra columna de estudio.

De 0 a 22 cm: En los primeros 22 cm de profundidad, se observan valores relativamente bajos del cociente $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$, que se corresponden con el periodo posterior al cese de producción industrial directa y la implementación de la política de ciclo cerrado en la gestión de los vertidos de fosfoyesos. Esta política, que entró en vigor en 1998, buscaba mitigar la contaminación directa mediante la contención y gestión más controlada de los residuos. Como resultado, se observa una disminución en la acumulación de radionucleidos en esta franja, lo que indica una menor influencia de los vertidos industriales en las capas sedimentarias más recientes.

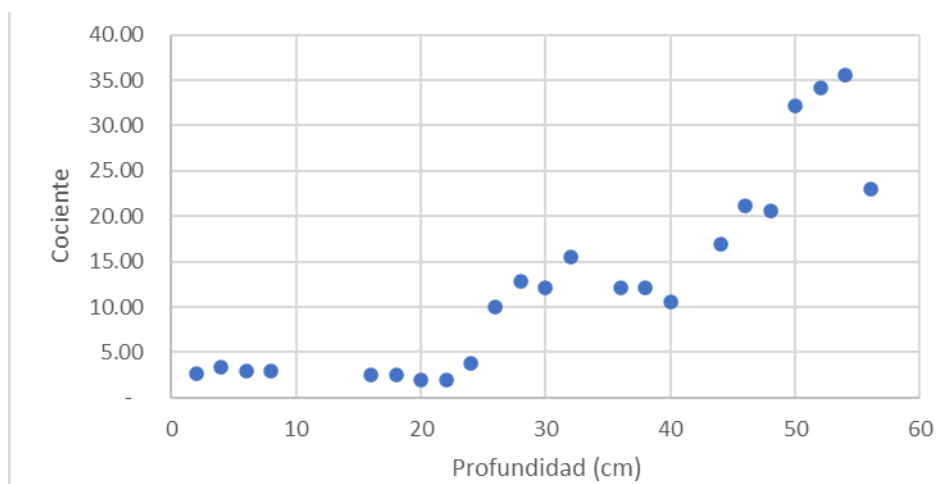


Figura 27. Representación del cociente de actividad del $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ que pertenecen a cadenas de desintegración diferentes.

3.2.5 Índice de geoacumulación (I_{geo})

Para evaluar el grado de contaminación en sus sedimentos, se ha empleado el **índice de geoacumulación (I_{geo})**, que permite cuantificar la presencia de metales pesados y radionucleidos en relación con valores de referencia naturales. El cálculo de este índice corresponde con la ecuación (5) y las categorías de clasificación vienen dadas en la Tabla 2.

En este estudio, el río Piedras se ha utilizado como un fondo geoquímico, dado que es un sistema cercano pero libre de impactos antropogénicos significativos como se demostró en la sección anterior.

Media	Mediana	SD	SD-media	P5	P95
-------	---------	----	----------	----	-----

Al	-0.39	-0.33	0.31	0.06	-1.06	0.11
Ca	1.44	1.35	0.47	0.09	0.70	2.25
Fe	3.53	3.56	0.41	0.08	2.69	4.18
Ti	-4.09	-4.39	0.72	0.13	-5.00	-2.82
K	0.83	0.86	0.25	0.05	0.27	1.30
Mg	-0.55	-0.58	0.26	0.05	-0.94	0.14
P	5.60	5.81	0.80	0.15	4.08	6.63
S	0.94	1.38	1.01	0.19	-0.81	2.34
As	4.8	4.3	1.2	0.2	3.1	6.6
Cd	4.1	4.3	1.4	0.3	1.1	6.0
Cr	0.68	0.71	0.53	0.10	-0.13	1.53
Cu	3.85	3.95	0.46	0.08	3.00	4.75
Ni	0.07	0.09	0.24	0.05	-0.40	0.48
Pb	3.94	3.53	0.95	0.18	2.92	6.08
Zn	2.60	2.61	0.28	0.05	2.11	3.09
Y	1.71	1.98	0.90	0.17	0.52	3.16
²³⁸ U	4.12	4.27	0.75	0.14	2.68	5.25
²³² Th	-0.41	-0.45	0.29	0.06	-0.98	0.18
²²⁶ Ra	3.35	4.01	1.69	0.33	1.21	5.37
²¹⁰ Pb	3.8	4.5	1.2	0.2	2.0	5.1
²³⁰ Th	3.0	3.6	1.6	0.3	0.8	5.0

Tabla 12. índices de geoacumulación medios (I_{geo}) para la columna sedimentaria T1 y sus respectivos valores estadísticos.

Los resultados del análisis del índice de geoacumulación (I_{geo}) en los sedimentos del estuario del río Tinto muestran una amplia gama de niveles de contaminación. En la **categoría de contaminación extrema ($I_{geo} > 5$)**, se encuentra únicamente el fósforo, lo que indica un fuerte impacto relacionado con los residuos de fosfoyesos.

En la categoría de **contaminación fuerte a extrema ($4 < I_{geo} \leq 5$)**, destacan el arsénico, cadmio, plomo y ²³⁸U, sugiriendo un a presencia importante de metales pesados y radionucleidos.

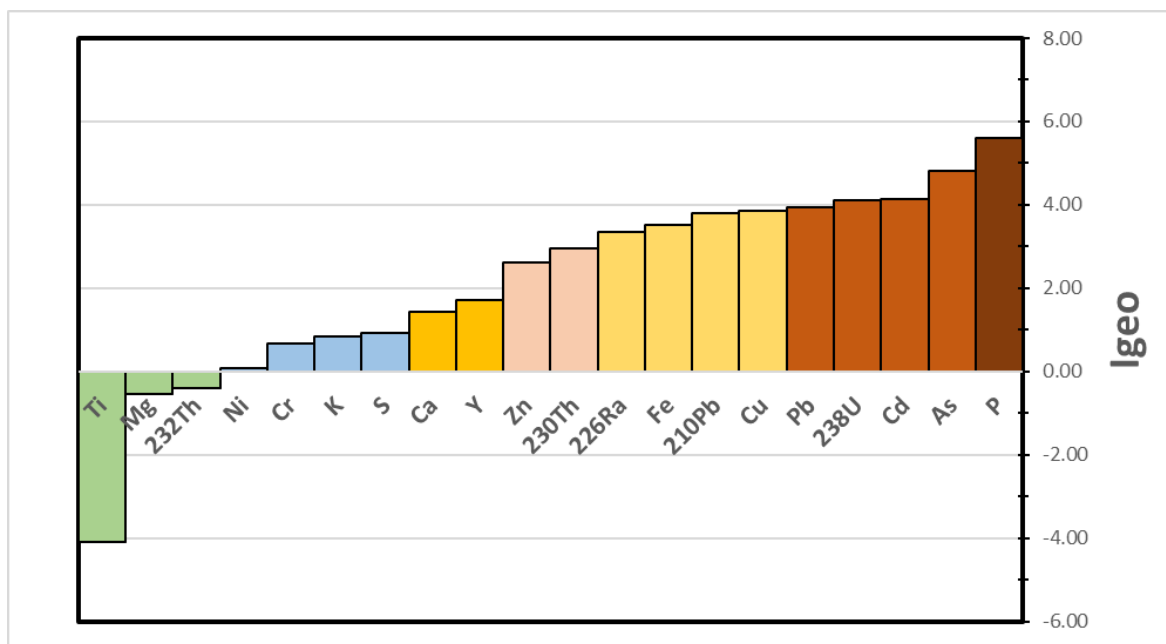


Figura 28. Índices de geoacumulación obtenidos para la cadena sedimentaria T1 ordenados de menos a mayor cada color indica un rango Igeo común.

Elementos como el hierro, cobre, ^{226}Ra y ^{210}Pb presentan **contaminación fuerte** ($3 < I_{\text{geo}} \leq 4$), mientras que el zinc y ^{230}Th se clasifican dentro de la **contaminación moderada a fuerte** ($2 < I_{\text{geo}} \leq 3$). Además, el itrio y el calcio presentan una **contaminación moderada** ($1 < I_{\text{geo}} \leq 2$), indicando una menor influencia antropogénica en comparación con los elementos más contaminantes.

En la categoría de **contaminación ligera** ($0 < I_{\text{geo}} \leq 1$) se encuentran elementos como el azufre, cromo, potasio y níquel. Por último, elementos como el titanio, magnesio, aluminio y ^{232}Th se clasifican como **sin contaminación** ($I_{\text{geo}} \leq 0$), lo que sugiere que su presencia en los sedimentos es principalmente de origen natural.

3.2.6. Factores de enriquecimiento (FE)

En el análisis de los factores de enriquecimiento (FE) de los elementos en el estuario del Tinto, se han clasificado los elementos en grupos según su grado de enriquecimiento en comparación con el fondo del río Piedras. Los grupos se han establecido en base a lo definido en la sección 2.2.4. La Figura 29 muestra los factores de enriquecimiento medios para cada elemento en orden creciente.

En primer lugar, los elementos **sin enriquecimiento** ($\text{FE} < 1$) incluyen al titanio y el potasio, lo que sugiere que estos elementos se encuentran en concentraciones cercanas a los valores de fondo naturales, sin indicios de aportes antropogénicos significativos.

	Media	Mediana	SD	SD-media	P5	P95
Ca	3.7	3.3	1.2	0.2	2.1	6.3

	Media	Mediana	SD	SD-media	P5	P95
Fe	15.7	15.5	4.3	0.8	8.5	23.8
Ti	0.22	0.16	0.12	0.02	0.10	0.47
K	0.87	0.88	0.15	0.03	0.58	1.19
Mg	1.90	1.82	0.39	0.07	1.42	3.03
P	73	74	36	7	23	130
S	3.1	3.4	1.9	0.3	0.7	6.7
As	51	27	40	7	11	132
Cd	7.8	8.6	4.6	0.9	1.9	16.7
Cr	11	2	48	9	1	131
Cu	20.0	20.2	6.6	1.2	10.5	36.0
Ni	1.39	1.40	0.23	0.04	0.99	1.83
Pb	26	15	24	5	10	89
Zn	8.1	8.0	1.6	0.3	5.7	11.2
Y	5.1	5.2	3.0	0.6	1.9	11.7
²³⁸ U	26	25	12	2	8	50
²³² Th	1.01	0.96	0.21	0.04	0.66	1.48
²²⁶ Ra	23	21	19	4	3	54
²¹⁰ Pb	24	30	15	3	5	45
²³⁰ Th	16	16	13	3	2	42

Tabla 13. Valores de los factores de enriquecimiento medios para la columna sedimentaria con sus correspondientes valores estadísticos.

En el grupo de **enriquecimiento leve** ($1 \leq FE < 3$) se encuentran el magnesio, cromo, níquel y ²³²Th. Por otro lado, los elementos con **enriquecimiento moderado** ($3 \leq FE < 5$) incluyen al calcio, hierro, azufre y cadmio.

El grupo de **enriquecimiento moderadamente severo** ($5 \leq FE < 10$) incluye al zinc y el itrio, lo que señala un aumento significativo en la concentración de estos elementos en los sedimentos del estuario.

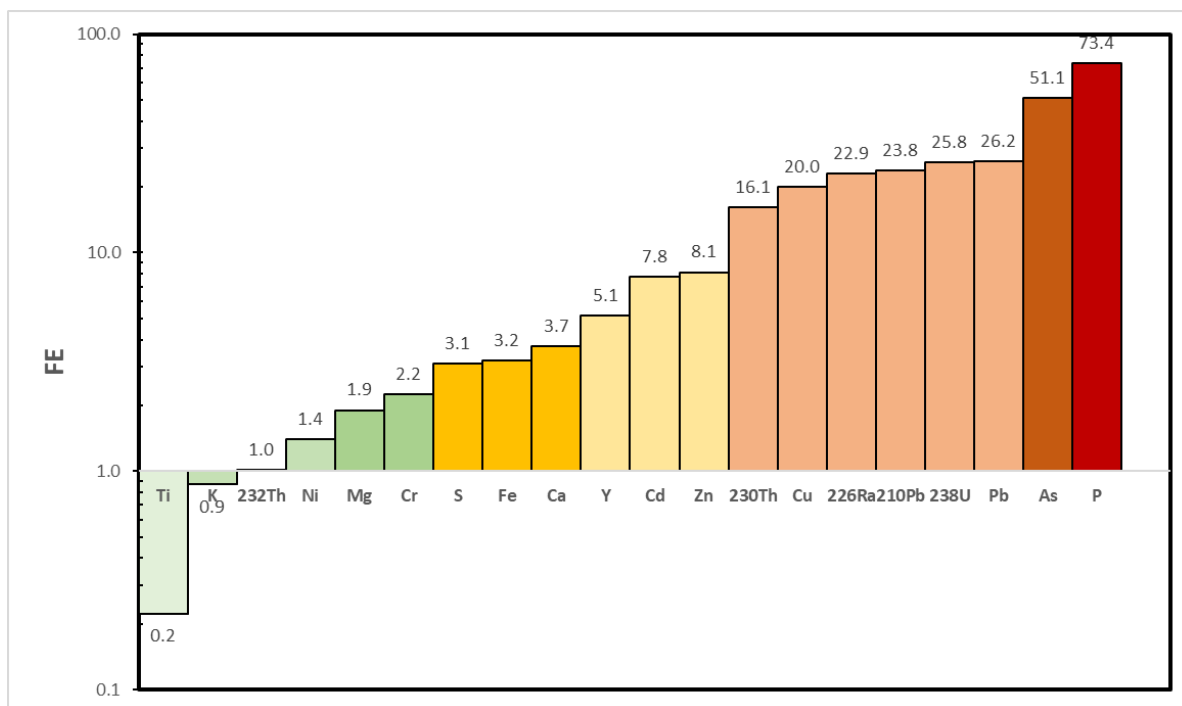


Figura 29. Factores de enriquecimiento obtenidos en este estudio para todos los elementos contemplados en el análisis. El eje y está en escala logarítmica porque facilita la visualización de los distintos grupos. Cada color indica un FE del mismo grupo.

Finalmente, los elementos con **enriquecimiento severo** ($10 \leq FE < 25$) y **muy severo** ($FE > 25$) son los más preocupantes en términos de contaminación. Entre ellos se encuentran el cobre, plomo, ²³⁰Th, ²³⁸U, ²²⁶Ra y ²¹⁰Pb, que muestran altos niveles de concentración en los sedimentos. Toda la serie del uranio con su enriquecimiento severo actúa como marcador de la presencia de contaminación por fosfoyesos. El arsénico se destaca por su **enriquecimiento muy severo**, indicando una acumulación preocupante en los sedimentos. El fósforo, con un FE superior a 50, refleja el mayor enriquecimiento entre todos los elementos, lo que sugiere una **contaminación extremadamente severa**.

Estudios previos han evaluado el enriquecimiento de diversos elementos, especialmente metales pesados en los estuarios del sureste peninsular (*Barba-Lobo et al. 2024*). El estuario del Tinto muestra niveles de enriquecimiento significativamente más altos para varios elementos tóxicos en comparación con los estuarios de Famosa (Sousa et al., 2019), Guadiana (Delgado et al., 2012) y Odiel (Borrego et al., 2002). En particular, el cobre (Cu) presenta un FE que es 6.65 veces más que en Famosa, 22.18 veces más que en Guadiana, y 5.7 veces más que en Odiel.

El plomo en el Tinto también muestra un enriquecimiento considerable, siendo aproximadamente 5.8 veces mayor que en Famosa, 26.2 veces mayor que en Guadiana, y 9.69 veces mayor que en Odiel. Asimismo, el arsénico presenta un enriquecimiento 2.55 veces mayor que en Formosa y 25.5 veces mayor que en Guadiana. Con un EF de 26.2, el plomo muestra un enriquecimiento muy severo. Este

metal pesado está presente tanto en los residuos de fosfoyesos como en el drenaje ácido de minas. Sin embargo, las cantidades aportadas por el ADM son generalmente más altas, lo que sugiere que el plomo proviene principalmente de la actividad minera, aunque también está presente en los fosfoyesos.

Los valores actuales de los Factores de Enriquecimiento (FE) en el estuario del Tinto son elevados en comparación con otros estuarios de la misma zona geográfica. Sin embargo, es esclarecedor comparar estos datos con los obtenidos en estudios previos de la década de los 2000 para nuestro mismo caso de estudio, la Ría de Huelva. Estos estudios incluyen los estuarios del Guadiana, Piedras, Tinto y Odiel. Este conjunto ha sido objeto de varios análisis, como se refleja en los trabajos de Borrego et al. (1990, 1992), Morales (1995), y Borrego et al. (2002). Los estudios históricos indican que los FE eran considerablemente más altos en esa época, particularmente para metales pesados como el cobre, el zinc y el plomo, con valores registrados de 75, 36 y 58, respectivamente. El itrio se encuentra reportado también con valor de 8.8. Estos datos contrastan con los más recientes obtenidos en nuestro estudio.

Este análisis comparativo sugiere una tendencia a la disminución de la concentración de metales pesados en la Ría de Huelva, que refleja los cambios en las actividades industriales y las medidas de gestión ambiental implementadas en la región.

Los resultados obtenidos para el factor de enriquecimiento corroboran lo discutido previamente sobre el índice de geoacumulación (I_{geo}). Como se muestra en la Figura 30, ambos índices presentan un grado de correlación muy elevado, con un coeficiente de determinación $R^2 = 0.89$, lo que sugiere que los elementos que muestran altos valores de I_{geo} , también presentan altos factores de enriquecimiento (FE), por lo que esta alta correlación entre ambos índices corrobora que realmente sólo es necesario calcular uno de ellos, ya que ambos dan las mismas conclusiones.

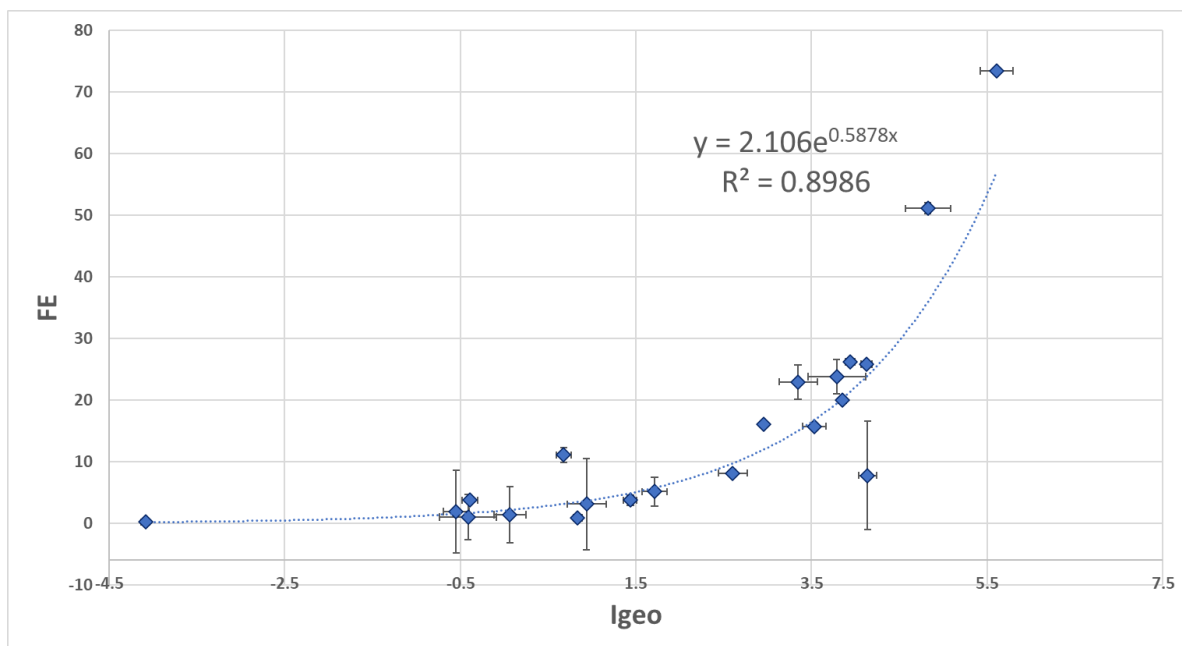


Figura 30. Representación del FE (factor de enriquecimiento) en función del I_{geo} (Índice de geoacumulación) para las medias de todos los elementos. Se correlacionan elemento a elemento. Se añade línea de tendencia y correlación.

Este hecho refuerza la idea de que tanto el I_{geo} como el FE son herramientas complementarias para evaluar la contaminación en los sedimentos del estuario, indicando la presencia de aportes antropogénicos, especialmente de metales pesados y radionucleidos. Estos elementos, con altos valores en ambos índices, destacan como los principales indicadores de contaminación en esta área. Aunque el análisis de uno de ellos hubiera sido suficiente, es necesario realizar estudios que corroboren y sustenten los resultados obtenidos.

El estudio del perfil vertical de los factores de enriquecimiento puede hacer de testigo histórico, corroborando lo que nos dicen los diferentes artículos previos ya mencionados. Las Figura 31, Figura 32 y Figura 33 reflejan respectivamente la distribución vertical de FE para cada uno de los grupos de elementos estudiados.

Eso solo se hace para el FE y no para I_{geo} porque ya hemos visto que ofrece la misma información.

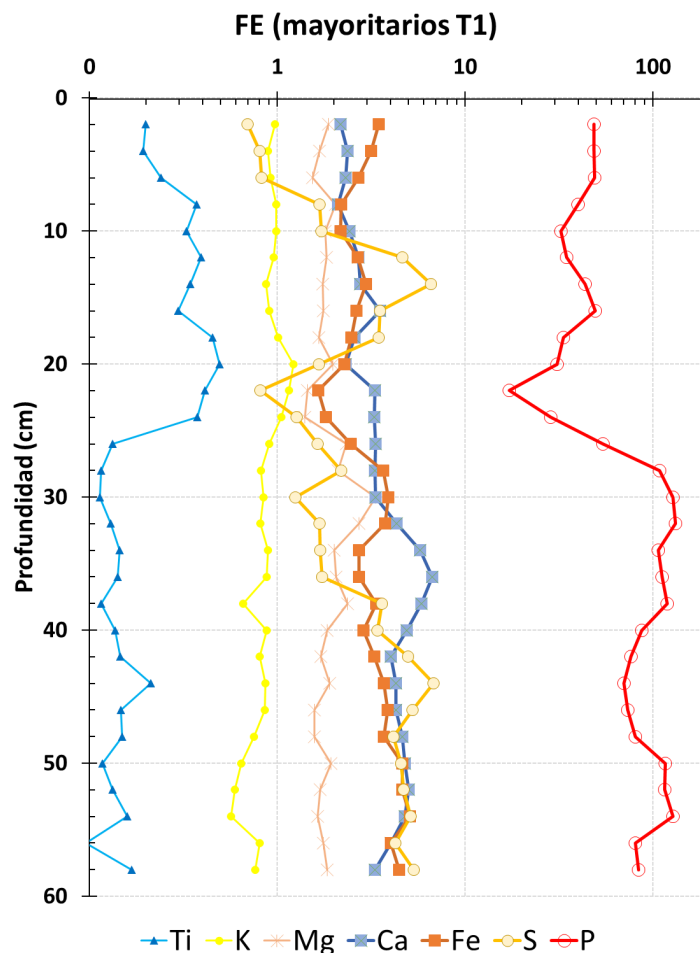


Figura 31. Perfil vertical de variación del factor de enriquecimiento para los elementos mayoritarios en la columna T1.

El FE del fósforo es el más elevado de todos los elementos representados, especialmente en las capas más profundas, donde supera el valor de 100. Este fuerte enriquecimiento sugiere una clara influencia antropogénica, probablemente relacionada con vertidos industriales de compuestos fosfatados, como los fertilizantes. A medida que se avanza hacia las capas más superficiales, El FE disminuye, con un mínimo significativo en los 22 cm donde se asocia el cambio en la política de gestión.

El hierro exhibe un comportamiento similar, pero oscila entre valores del mismo orden de magnitud siempre superiores a 2 lo que indica que posiblemente esté enriquecido por un fondo contaminado por DAM. El azufre presenta enriquecimientos mucho menores en la superficie. Los elementos mayoritarios como Ti, K, Mg y Ca presentan FE cercanos a 1, lo que indica que están presentes en el sedimento de manera natural y no han sido impactados significativamente por actividades humanas.

Es importante destacar que el FE para el hierro no es tan alto como podría esperarse, dada su alta concentración y su rol como trazador de la contaminación por drenaje ácido de minas. Según Barba-Lobo et al. (2024), en otros estudios el hierro figura como uno de los elementos más enriquecidos. En este caso, su valor moderado de FE se debe a que se utiliza como fondo normalizador para calcular los FE, un fondo

geoquímico típico de la IPB que no ha sido alterado ni corregido, considerando los valores más elevados parte del suelo natural y permitiendo de esta manera establecer el enriquecimiento que corresponde a origen antropogénico.

En lo que respecta a los metales que presentan un alto grado de enriquecimiento, como el cobre, el plomo y el arsénico, se observa una considerable variabilidad en sus FE. A mayores profundidades, el arsénico alcanza un FE de 138, mientras que el cobre y el plomo alcanzan valores de 43 y 90, respectivamente, disminuyendo conjuntamente hacia las capas más superficiales hasta un FE de aproximadamente 10.

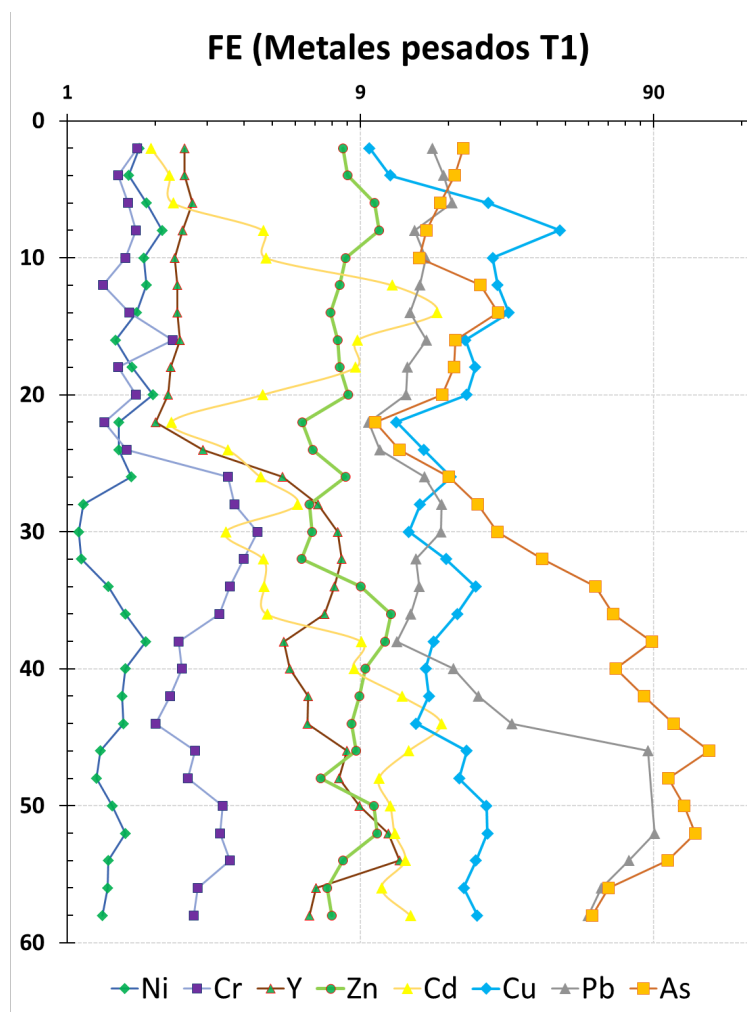


Figura 32. Perfil vertical de variación del factor de enriquecimiento para los elementos minoritarios en la columna T1.

Los resultados sugieren que, a lo largo del tiempo, la contaminación se ha atenuado, lo que indica que los esfuerzos realizados han contribuido a la disminución de contaminantes, aunque estos siguen presentando niveles altos comparados con los valores de sedimentos no contaminados. Esta evidencia subraya la importancia de continuar las intervenciones ambientales y de monitorear de cerca la evolución de los contaminantes en el estuario. El análisis del perfil vertical de los factores de

enriquecimiento (FE) de los radionúclidos revela, también, importantes patrones de distribución, que confirman lo ya mencionado.

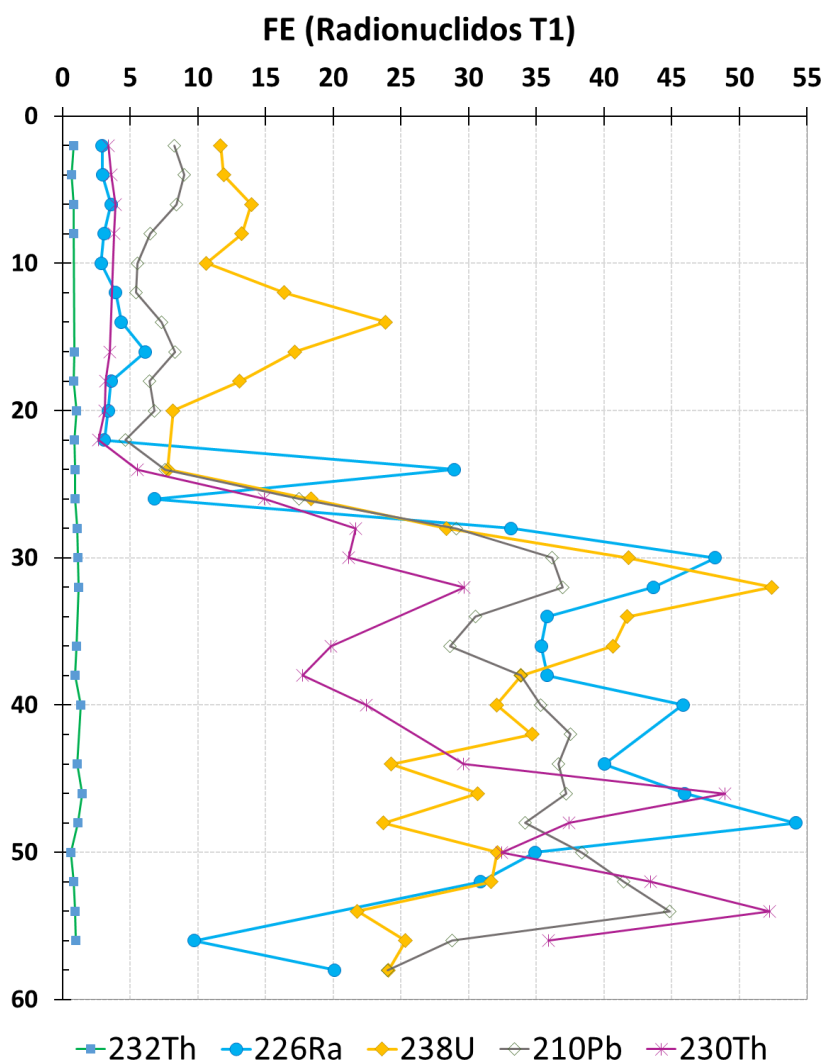


Figura 33. Perfil vertical de variación del factor de enriquecimiento para los radionúclidos en la columna T1.

El FE del ^{232}Th presenta valores cercanos a 1 en la mayoría de las profundidades, con algunas fluctuaciones, pero en general, no muestra un enriquecimiento significativo. Esto sugiere que el torio está presente de forma natural en el sedimento, sin una gran intervención humana.

El resto de isótopos de la serie del uranio se comportan de manera similar. Todos presentan picos de concentración mucho mayores a profundidades comprendidas entre los 60 y 20 cm para luego descender de manera significativa.

El ^{210}Pb muestra un patrón de enriquecimiento bastante alto en casi todo el perfil, con picos en las capas profundas (alrededor de 40-50 cm) que superan valores de FE de 30-40. Esto podría reflejar la acumulación de este radionúclido a lo largo del tiempo, posiblemente debido a fuentes industriales o procesos naturales de alteración del

plomo. El ^{230}Th presenta un comportamiento similar al del ^{210}Pb , con un enriquecimiento significativo en las capas profundas, superando el valor de 40. La acumulación de este isótopo también puede estar relacionada con procesos industriales o mineros.

3.3. Discusión global

Esta sección final trata de desarrollar un análisis y discusión global de los resultados obtenidos en las secciones previas de esta memoria de TFM. El primer hecho observado es una reducción pronunciada de las concentraciones de elementos y radionucleidos en los primeros 20 cm de la columna sedimentaria, lo cual probablemente se deba al cambio en la política de gestión de vertidos aplicada desde 1997 hasta el 31 de diciembre 2010, fecha en la que se dejó de producir y acumular fosfoyeso. Este comportamiento se observa para elementos característicos presentes en el agua de poro y en las aguas de proceso presentes en las balsas, una fracción de las cuales generan lixiviados laterales que alcanzan las aguas de la ría del Tinto. Entre estos elementos, destacan los radioelementos de la serie del U ($^{238,234}\text{U}$, ^{230}Th , ^{226}Ra y ^{210}Pb - ^{210}Po), y el P y As, cuyas concentraciones muestran una notable disminución en las primeras capas de la columna sedimentaria (0-20 cm). Este descenso no se observa en todos los elementos, lo que sugiere que no es únicamente un efecto de la granulometría del sedimento.

Hay otro grupo de elementos, como son los elementos mayoritarios (Al, Ca, K y Ti, entre otros), que presentan un perfil muy uniforme a lo largo del testigo, con enriquecimientos pequeños, lo que ayuda a descartar el tamaño de grano como factor determinante en los casos anteriores.

Este comportamiento diferencial nos permite discernir entre los elementos que se enriquecen por vertidos industriales como los lixiviados de fosfoyesos, y aquellos cuya distribución responde a factores naturales o a otro tipo de influencias. Por ejemplo, elementos como el Zn y Cu muestran concentraciones significativamente superiores a los valores de fondo, lo que indica un enriquecimiento más pronunciado, por lo que probablemente la principal fuente de contaminación que contribuye en estos sea el río Tinto, muy contaminado por AMD. En cambio, el cromo y el itrio presentan unos factores de enriquecimiento más moderados, pero con el patrón típico de los elementos procedentes de los lixiviados de FY.

Dado que el testigo fue recolectado en 2021 y el cambio en la política de vertidos ocurrió en 1997, los últimos 20 cm de la columna sedimentaria representan aproximadamente 24 años de acumulación. Esto sugiere una tasa de sedimentación de aproximadamente 1.2 cm/año, lo cual es particularmente interesante ya que coincide con la tasa de sedimentación calculada por San Miguel et al. (2001) para esta misma zona del estuario. Este hallazgo respalda la teoría de que el cambio en la política de gestión de residuos ha tenido un impacto directo en la dinámica de

deposición de contaminantes en el estuario, reduciendo notablemente la acumulación de ciertos elementos a partir de 1997.

A continuación, para entender mejor los patrones de contaminación a lo largo de la columna sedimentaria, vamos a diferenciarla en varias zonas, con el fin de identificar qué tipo de fuente contaminante fue predominante en cada una de ellas. Esta división nos proporcionará varias épocas que permitirán analizar cómo las diferentes fuentes de contaminación, el drenaje ácido de minas (DAM) los vertidos de fosfoyesos, han influido en la composición de los sedimentos y su evolución a lo largo del tiempo.

Primera Zona: 60 a 30 cm – Influencia dominante del drenaje ácido de minas (DAM) y primeros vertidos de fosfoyesos.

En esta primera sección de la columna sedimentaria, predominan los contaminantes asociados al drenaje ácido de minas (DAM), como el plomo, arsénico, cromo, itrio, hierro y azufre (Guerrero et al., 2021). Estos elementos muestran sus máximas concentraciones en esta zona, reflejando la fuerte influencia minera que caracterizó la Faja Pirítica Ibérica.

El P y U también están presentes en concentraciones significativas en esta zona, lo que sugiere que, además del DAM, había un solapamiento con los primeros vertidos de fosfoyesos, que comenzaron en 1965 con la construcción de las balsas de fosfoyesos. La coexistencia de estos elementos de origen industrial y minero sugiere que las condiciones ácidas permitieron una mayor dispersión de los contaminantes, favoreciendo su transporte y dispersión en el estuario. Este patrón es consistente con un entorno donde el río soportaba pH bajos durante más tiempo, extendiendo el alcance de los contaminantes del DAM y permitiendo su acumulación junto a los fosfoyesos.

Como conclusión sobre esta zona, y debido a que también está afectada por las balsas de FO, se puede afirmar que la capa de 60 cm posee al menos una edad de $2021 - 1965 = 54$ años, por lo que obtenemos una tasa de sedimentación superior a $54/60 = 0.9$ cm/a, compatible con el valor obtenido para la capa de 20 cm.

Segunda Zona: 30 a 20 cm – Contaminación predominante por fosfoyesos.

En esta franja de la columna sedimentaria, entre 30 cm y 20 cm, se observa que varios elementos presentan un pico de concentración a los 30 cm (P, Fe, S, Cr, Y, ^{238}U , ^{226}Ra y ^{210}Pb , esto se puede corroborar atendiendo a las secciones anteriores)

un mínimo en la concentración de elementos como el uranio (U) y el fósforo (P), así como de los radionucleidos de la serie del U. Este descenso en las concentraciones coincide con el periodo en el que los vertidos de fosfoyesos se realizaban en la Zona 4, que estaba lejos del punto de muestreo, lo que explica la menor presencia de estos elementos en esta sección.

Posteriormente, cuando se implementó el sistema de ciclo cerrado en la Zona 2, se estabilizó el vertido de lixiviados, lo que condujo a un perfil más uniforme de contaminantes entre los 0-20 cm de profundidad, como reflejan los factores de enriquecimiento (FE) relativamente constantes en esta franja. Esta estabilización indica una disminución en la aportación de nuevos contaminantes desde las balsas, reforzando la idea de que la política de vertidos y el control del lixiviado en las balsas contribuyeron a reducir el impacto ambiental en el estuario.

Tercera Zona: 20 a 0 cm – Contaminación residual y estabilización de los contaminantes.

En la franja superficial de 20 a 0 cm de la columna sedimentaria, se observa un patrón de estabilización de los contaminantes, aunque las concentraciones de elementos como fósforo, uranio y arsénico siguen siendo elevadas. Estos valores reflejan una contaminación residual que proviene principalmente de los lixiviados infiltrados desde las balsas de fosfoyesos, más que de la deposición directa.

Cabe mencionar que la zona 3 de las balsas de fosfoyesos estuvo abandonada durante unos 10 años, sin medidas adecuadas para contener los lixiviados, lo que permitió que siguieran vertiéndose al estuario sin control. Esto afectó la calidad de los sedimentos, manteniendo los niveles de contaminantes altos. Sin embargo, en torno al 2003 la Junta de Andalucía obligó a Fertiberia a construir un canal perimetral en esta zona, diseñado para recoger los lixiviados y redirigirlos al embalse de seguridad.

Este evento, unido al crecimiento en altura que experimentaba la zona 2, explica el pico de contaminación observado alrededor de los 15 cm de profundidad para varios elementos (P, Fe, U, S, Cr, As), que coincide con el momento previo a que el sistema de recogida de lixiviados comenzara a funcionar eficazmente.

A partir de entonces, las concentraciones de los contaminantes comenzaron a disminuir, reflejando el éxito de la nueva infraestructura en controlar los lixiviados y frenar su infiltración en el estuario.

4. Conclusiones

Se ha realizado un estudio sobre la contaminación presente en una columna sedimentaria ubicada en una zona adyacente a la parte central de las balsas de fosfoyeso (límite entre zonas 2 y 3 de los depósitos), con el fin de evaluar la afección debida a diversas fuentes contaminantes a lo largo del tiempo. A través del análisis de elementos mayoritarios, minoritarios y radionucleidos naturales, se ha podido identificar la influencia tanto del drenaje ácido de minas (DAM) como de los vertidos industriales de fosfoyesos. Se ha establecido una tasa de sedimentación promedio en torno a 1-1.2 cm/año, lo que ha permitido correlacionar las variaciones en la concentración de contaminantes con eventos históricos específicos sobre la política de gestión de los residuos de fosfoyeso o el drenaje ácido de mina que llega al estuario. Este hecho ratifica que la sedimentación actúa como un archivo que registra la evolución de la contaminación presente a lo largo del tiempo.

Las principales conclusiones obtenidas han sido:

- 1 Se ha demostrado que los sedimentos del estuario del río Piedras son una referencia adecuada para evaluar el fondo de estuarios de la costa suroccidental de la Península Ibérica, salvo algunos elementos específicos (Cu y Zn, principalmente), para los que es más adecuado seleccionar el valor medio de otros estuarios más lejanos al de Huelva, como son los del Río Guadalquivir o el Guadiana. Los niveles de concentración en los sedimentos del estuario del río Piedras son comparables a los de otros sistemas estuarinos sin impacto antropogénico significativo, lo que refuerza su validez como fondo geoquímico. La ausencia de actividades industriales y mineras a lo largo de la cuenca del río Piedras avala tomar su estuario como referencia confiable, permitiendo diferenciar con precisión la contaminación presente en el estuario de Huelva.
- 2 Los resultados muestran que la cercanía a las balsas de fosfoyesos ha influido significativamente en la contaminación de los sedimentos, tanto por metales pesados y metaloides (As), como radionucleidos naturales de la serie del ^{238}U .
- 3 Elementos muy móviles como el uranio y fósforo actúan como marcadores de la contaminación debida a las balsas de fosfoyeso. Además, presentan un nivel de correlación muy alto y concentraciones de hasta 80 veces superiores a los de otros estuarios del sureste peninsular.
- 4 Se observa una clara disminución de los niveles de contaminación en la zona superior de la columna sedimentaria, especialmente desde la superficie hasta los 20 cm de profundidad. Este hecho se debe al cambio de política de gestión de los residuos de FY a partir del año 1997, comenzándose a partir de esta fecha y hasta el cierre de su actividad 31/12/2010), a transportar el FY desde

la fábrica en circuito cerrado, de forma que las aguas de bombeo se recirculaban de nuevo hacia las factorías de producción de ácido fosfórico.

- 5 El drenaje ácido de mina transportando por el río Tinto ha dejado un fondo de contaminación difusa marcado con elementos como el hierro (Fe), cobre (Cu) y azufre (S), presentes en concentraciones de hasta dos órdenes de magnitud superiores a las observadas en otros estuarios. Este legado minero ha influido significativamente en los niveles de contaminación del estuario, especialmente en las capas más profundas de la columna sedimentaria, donde la influencia del DAM es más dominante.
- 6 Los índices de contaminación evaluados, Índice de Geoacumulación (I_{geo}) y el factor de enriquecimiento (FE), han corroborado las conclusiones anteriores al ser consistentes entre sí, proporcionando información relevante sobre el grado de contaminación de la zona. Mostrando contaminación sobre todo en elementos como el P [0.6-4.2 %], As [350-5000 ppm], Pb [500-5000 ppm] y ^{238}U [300-2000 Bq/kg], que están fuertemente ligados a la contaminación procedente de las balsas de FY.

5. Referencias

- (S. f.). Igme.es., de
<https://info.igme.es/cartografiadigital/datos/magna50/memorias/MMagna0999.pdf>
- Aduvire, O. (2006). *DRENAJE ACIDO DE MINA*. Igme.es.
https://info.igme.es/SidPDF/113000/258/113258_0000001.pdf
- Astola, J. L. (2013, enero 23). *ESTUDIO DE LA CONTAMINACIÓN EN LOS SEDIMENTOS DE LOS ESTUARIOS DEL PAÍS VASCO*. Euskadi.eus.
https://www.uragentzia.euskadi.eus/contenidos/documentacion/azti_ur_diagnostikoa_009/es_def/adjuntos/0000_FINAL_VERSION_URA_20130131.pdf
- B. Carro, J. B. y. N. L.-G. (2007). *Comportamiento del FE y otros metales en el agua de un sistema fluvio-marino afectado por procesos de mezcla ácida (Ría de Huelva, España) Fe and Metals behaviour in a fluvial-sea system affected by acid mixing processes (Ría of Huelva, Spain)*. Uhu.es.
<https://rabida.uhu.es/dspace/bitstream/handle/10272/8345/Comportamiento.pdf?sequence=2>
- B. L. K. Somayajulu *, E. D. G. (1996). *Thorium and uranium isotopes in seawater and sediments*. Sciencedirect.com.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0012821X66900847>
- BOE-A-2013-11087 Orden IET/1946/2013, de 17 de octubre, por la que se regula la gestión de los residuos generados en las actividades que utilizan materiales que contienen radionucleidos naturales. (s. f.). Boe.es., de
<https://www.boe.es/buscar/doc.php?id=BOE-A-2013-11087>
- Bolívar, J. P., García-Tenorio, R., & García-León, M. (1995). Enhancement of natural radioactivity in soils and salt-marshes surrounding a non-nuclear industrial complex. *The Science of the Total Environment*, 173-174, 125-136.
[https://doi.org/10.1016/0048-9697\(95\)04735-2](https://doi.org/10.1016/0048-9697(95)04735-2)
- Bolívar, J. P., García-Tenorio, R., & García-León, M. (1996). On the fractionation of natural radioactivity in the production of phosphoric acid by the wet acid method. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 214(2), 77-88.
<https://doi.org/10.1007/bf02164808>
- Bolívar, J. P., García-Tenorio, R., & Mas, J. (1998). Radioactivity of phosphogypsum in south-west of Spain. *Radiation protection dosimetry*, 76(3), 185-189.
<https://doi.org/10.1093/oxfordjournals.rpd.a032263>
- 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: Including*

Data, Instrumentation and Methods for Use in Agriculture, Industry and Medicine, 67(2), 345-356. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2008.10.012>

- Bolívar, Juan Pedro, García-Tenorio, R., Mas, J. L., & Vaca, F. (2002). Radioactive impact in sediments from an estuarine system affected by industrial wastes releases. *Environment International*, 27(8), 639-645. [https://doi.org/10.1016/s0160-4120\(01\)00123-4](https://doi.org/10.1016/s0160-4120(01)00123-4)
- Borrego, J., Carro, B., Grande, J. A., De la Torre, M. L., Valente, T., & Santisteban, M. (2014). Control factors on the composition of superficial sediments in estuaries of the coast of Huelva (SW Spain): a statistical approach. *Journal of Iberian Geology*, 39(2). https://doi.org/10.5209/rev_jige.2013.v39.n1.41760
- Cánovas, C. R., Olías, M., Nieto, J. M., Sarmiento, A. M., & Cerón, J. C. (2007). Hydrogeochemical characteristics of the Tinto and Odiel Rivers (SW Spain). Factors controlling metal contents. *The Science of the Total Environment*, 373(1), 363-382. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.11.022>
- Características geoquímicas y factores de enriquecimiento (FE) de los Sedimentos Estuarinos de la Costa de Huelva.* (s. f.).
- Carro y O. Lozano-Soria, N. L.-G. J. B. B. (2005a). *Factores de enriquecimiento metálico en sedimentos holocenos del estuario del río Tinto.*
- Carro y O. Lozano-Soria, N. L.-G. J. B. B. (2005b). *Factores de enriquecimiento metálico en sedimentos holocenos del estuario del río Tinto.*
- Castillo, J. M. (s. f.). *Identificación de la huella de contaminación de las balsas de fosfoyesos de Huelva.* Mesadelaria.es de https://www.mesadelaria.es/documentos/anexos-informe-fosfoyesos/Anexo-651-Id_huellaContaminacion.pdf
- Chen, C.-W., Kao, C.-M., Chen, C.-F., & Dong, C.-D. (2007). Distribution and accumulation of heavy metals in the sediments of Kaohsiung Harbor, Taiwan. *Chemosphere*, 66(8), 1431-1440. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.09.030>
- 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>
- de San Miguel Herrera, E. G. (2001). *Aplicación del método de fechado por ^{210}Pb en sistemas acuáticos de andalucía occidental.* <http://file:///C:/Users/HP/Desktop/Tecnologia%20ambiental/tfm/papers/tesis%20enrique.pdf>
- Delgado, J., Boski, T., Nieto, J. M., Pereira, L., Moura, D., Gomes, A., Sousa, C., & García-Tenorio, R. (2012). Sea-level rise and anthropogenic activities

recorded in the late Pleistocene/Holocene sedimentary infill of the Guadiana Estuary (SW Iberia). *Quaternary Science Reviews*, 33, 121-141.
<https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2011.12.002>

Díaz-Hernández, J. C. M.-G. (s. f.). *Hybrid Maritime Climate Reconstruction and its Application to the Study of Sediment Transport in the Mexican Pacific Coast*.

Elbaz-Poulichet, F. (2000). Influence of sorption processes by iron oxides and algae fixation on arsenic and phosphate cycle in an acidic estuary (Tinto river, Spain). *Water research*, 34(12), 3222-3230. [https://doi.org/10.1016/s0043-1354\(00\)00073-7](https://doi.org/10.1016/s0043-1354(00)00073-7)

Fernández Caliani, J. C., Muñoz, F. R., & Galán, E. (1997). Clay mineral and heavy metal distributions in the lower estuary of Huelva and adjacent Atlantic shelf, SW Spain. *The Science of the Total Environment*, 198(2), 181-200.
[https://doi.org/10.1016/s0048-9697\(97\)05450-8](https://doi.org/10.1016/s0048-9697(97)05450-8)

Fiket, Ž., Petrović, M., Medunić, G., Ivošević, T., Fiket, T., Xu, L. Z., Wang, Y., & Ding, S. (2021). Evaluation of the potential release tendency of metals and metalloids from the estuarine sediments: Case study of Raša Bay. *Molecules (Basel, Switzerland)*, 26(21), 6656.
<https://doi.org/10.3390/molecules26216656>

Flujo Cronológico de Metales en sedimentos y la Sedimentación en la Bahía de. (s. f.).

Gascoyne, "Geochemistry of the Actinides and Their Daughters," In M. Ivanovich and R. S. Harmon, Eds., *Uranium Series Disequilibrium Applications to Earth, Marine and Environmental Science*, Clarendon Press, Oxford, 1992. - references - scientific research publishing. (s. f.). Scirp.org.,
<https://www.scirp.org/reference/referencespapers?referenceid=739344>

González, N. M. L. (2010a). *Estudio de marcadores ambientales sedimentarios y geoquímicos en los sedimentos del estuario de los ríos Tinto y Odiel*.

González, N. M. L. (2010b). *Estudio de marcadores ambientales sedimentarios y geoquímicos en los sedimentos del estuario de los ríos Tinto y Odiel*.

Guerrero, J. L., Pérez-Moreno, S. M., Gutiérrez-Álvarez, I., Gázquez, M. J., & Bolívar, J. P. (2021). Behaviour of heavy metals and natural radionuclides in the mixing of phosphogypsum leachates with seawater. *Environmental Pollution (Barking, Essex: 1987)*, 268(115843), 115843.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115843>

Guerrero-Márquez, J. L., Peña, F. M., Mantero, J., Manjón, G., García-Tenorio, R., & Bolívar, J. P. (2017). Occupational, public and environmental radiological impact caused by the phosphoric acid industry: The case of Huelva (Spain). In *Phosphoric Acid Industry - Problems and Solutions*. InTech.

Guía Para el Uso de Sedimentos en la Reconstrucción Histórica de la Contaminación en Zonas Costeras. (s. f.).

Hernández Calvento, Luis Francisco Monteiro Quintana, María Luisa Perez-Chacon Espino, María Emma García Romero, Leví Aday Santana Cordero, Aarón Moisés. (s. f.). Cambios inducidos por actividades antrópicas en los procesos geomorfológicos eólicos de La Graciosa (islas Canarias). *Una perspectiva histórica*.

J. A. Morales, E. G. S. M. y. J. B. (2003). *Tasas de sedimentación recientes en la Ría de Huelva*.

<http://file:///C:/Users/HP/Desktop/Tecnologia%20ambiental/tfm/papers/Tasas.pdf>

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>

Leblanc, M. (2000). 4,500-year-old mining pollution in southwestern Spain: Long-term implications for modern mining pollution. *Economic geology and the bulletin of the Society of Economic Geologists*, 95(3), 655-662.

<https://doi.org/10.2113/95.3.655>

Martínez-Aguirre, M. G.-L. (1992). Identification and Effects of Anthropogenic Emissions of U and Th on the Composition of Sediments in a River] Estuarine System in Southern Spain. *Estuarine System in Southern Spain*

Martínez-Aguirre, A., García-León, M., & Ivanovich, M. (1994a). Identification and effects of anthropogenic emissions of U and Th on the composition of sediments in a river/estuarine system in Southern Spain. *Journal of Environmental Radioactivity*, 23(3), 231-248. [https://doi.org/10.1016/0265-931x\(94\)90064-7](https://doi.org/10.1016/0265-931x(94)90064-7)

Martínez-Aguirre, A., García-León, M., & Ivanovich, M. (1994b). The distribution of U, Th and 226Ra derived from the phosphate fertilizer industries on an estuarine system in Southwest Spain. *Journal of Environmental Radioactivity*, 22(2), 155-177. [https://doi.org/10.1016/0265-931x\(94\)90020-5](https://doi.org/10.1016/0265-931x(94)90020-5)

METHOD 3052 MICROWAVE ASSISTED ACID DIGESTION OF SILICEOUS AND ORGANICALLY BASED MATRICES. (1996, diciembre). Epa.gov.

<https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-12/documents/3052.pdf>

Milliman, J. D., & Syvitski, J. P. M. (1992). Geomorphic/tectonic control of sediment discharge to the ocean: The importance of small mountainous rivers. *The journal of geology*, 100(5), 525-544. <https://doi.org/10.1086/629606>

- P. y Braungardt C. B., E.-P. F. M. N. H. C. A. V. Z. A. E. (1999). Trace metal and nutrient distribution in an extremely low pH 2.5 river - estuarine system. En *the Ria of Huelva*.
- Paula Aliprandini, Mónica Correa, Adriana Santanilla, Jorge Tenório and Denise Espinosa. (2016). *Precipitation of metals from synthetic laterite nickel liquor by NaOH*. <http://file:///C:/Users/HP/Downloads/hydroprocess2016-Paula.pdf>
- 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. *The 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-Coto, I., Aguado, J. L., Bolívar, J. P., & Santisteban, M. (2010). Dynamics of contaminants in phosphogypsum of the fertilizer industry of Huelva (SW Spain): From phosphate rock ore to the environment. *Applied Geochemistry: Journal of the International Association of Geochemistry and Cosmochemistry*, 25(5), 705-715.
<https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2010.02.003>
- Pérez-López, /rafael, Sarmiento, A. M., Carrero, S., Cruz-Hernández, P., Macías, F., Pérez-Moreno, S. M., Nieto, J. M., & Bolívar, J. P. (2014). *Estimación del aporte de contaminantes de la balsa de fosfoyesos al Estuario de Huelva*. Uhu.es.
[https://rabida.uhu.es/dspace/bitstream/handle/10272/12854/Estimacion del aporte de contaminantes.pdf?sequence=2](https://rabida.uhu.es/dspace/bitstream/handle/10272/12854/Estimacion_del_aporte_de_contaminantes.pdf?sequence=2)
- Pérez-Moreno, S. M., Gázquez, M. J., Pérez-López, R., Vioque, I., & Bolívar, J. P. (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>
- Rettinger, C., Rude, U., Vollmer, S., & Frings, R. M. (2022). Effect of sediment form and form distribution on porosity: a simulation study based on the discrete element method. *Granular Matter*, 24(4). <https://doi.org/10.1007/s10035-022-01275-x>
- Rudnick, R. L., & Gao, S. (2003). Composition of the continental crust. En *Treatise on Geochemistry* (pp. 1-64). Elsevier.
- Sáez, R., Pascual, E., Toscano, M., & Almodóvar, G. R. (1999). The Iberian type of volcano-sedimentary massive sulphide deposits. *Mineralium deposita*, 34(5-6), 549-570. <https://doi.org/10.1007/s001260050220>
- Sainz, A., Grande, J. A., & de la Torre, M. L. (2004). Characterisation of heavy metal discharge into the Ria of Huelva. *Environment International*, 30(4), 557-566.
<https://doi.org/10.1016/j.envint.2003.10.013>

- Sholkovitz, E. R. (1993). The geochemistry of rare earth elements in the Amazon River estuary. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(10), 2181-2190. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(93\)90559-f](https://doi.org/10.1016/0016-7037(93)90559-f)
- Somayajulu, B. L. K., & Goldberg, E. D. (1966). Thorium and uranium isotopes in seawater and sediments. *Earth and Planetary Science Letters*, 1(3), 102-106. [https://doi.org/10.1016/0012-821x\(66\)90084-7](https://doi.org/10.1016/0012-821x(66)90084-7)
- Somayajulu, B. L. K., Rengarajan, R., & Jani, R. A. (2002). Geochemical cycling in the Hooghly estuary, India. *Marine Chemistry*, 79(3-4), 171-183. [https://doi.org/10.1016/s0304-4203\(02\)00062-2](https://doi.org/10.1016/s0304-4203(02)00062-2)
- Sources and Effects of Ionizing Radiation. Volume I: Sources: Report to the General Assembly of the United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation. (2000). *United Nations*.
- Sousa, C. A. M., Delgado, J., Szalaj, D., & Boski, T. (2019). Holocene background concentrations and actual enrichment factors of metals in sediments from Ria Formosa, Portugal. *Marine Pollution Bulletin*, 149(110533), 110533. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.110533>
- Tabesh, M., Hoffmann, T., Vollmer, S., & Schüttrumpf, H. (2019). In-situ measurement of riverbed sediment porosity using Structure-from-Motion image analysis. *Geophysical Research Abstracts*, 21, U2019-10990.
- Thuy, H. T. T., Tobschall, H. J., & An, P. V. (2000). Trace element distributions in aquatic sediments of Danang - Hoi-an area, Vietnam. *Environmental geology*, 39(7), 733-740. <https://doi.org/10.1007/s002540050487>
- Vaaramaa, K., Lehto, J., & Ervanne, H. (2003). Soluble and particle-bound ²³⁴U, ²³⁸U, ²²⁶Ra and ²¹⁰Po in ground waters. *Radiochimica Acta*, 91(1), 21-28. <https://doi.org/10.1524/ract.91.1.21.19015>
- Vdović, N., Lučić, M., Mikac, N., & Bačić, N. (2021). Partitioning of metal contaminants between bulk and fine-grained fraction in freshwater sediments: A critical appraisal. *Minerals (Basel, Switzerland)*, 11(6), 603. <https://doi.org/10.3390/min11060603>
- Wentworth, C. K. (1922). A scale of grade and class terms for clastic sediments. *The Journal of Geology*, 30(5), 377-392. <https://doi.org/10.1086/622910>

6. Anexos

Anexo 1. Justificación de la escala granulométrica seleccionada para este estudio.

La escala de Wentworth ha sido adoptada internacionalmente, lo que permite una uniformidad en la clasificación de partículas sedimentarias a nivel global. Esto facilita la comparación de estudios entre diferentes regiones y disciplinas.

La escala se basa en una progresión geométrica donde cada clase de tamaño de grano se obtiene dividiendo o multiplicando por 2 el tamaño de las partículas. El punto de partida es 1 mm, lo que representa el tamaño de arena media. Por ejemplo, al dividir 1 mm por 2, se obtiene 0.5 mm, que corresponde al límite superior de la arena fina. Este enfoque facilita su comprensión y aplicación, dado que cada clase es el doble o la mitad de la siguiente, dependiendo de si se trata de tamaños más grandes o más pequeños.

La escala cubre un amplio rango de tamaños de partículas, desde bloques (con diámetros superiores a 256 mm) hasta partículas de tamaño arcilla (con diámetros menores a 1/256 mm). Esto hace que la escala sea útil para clasificar todo tipo de sedimentos, desde los más finos hasta los más grandes.

La escala usa el sistema **phi (Φ)**, donde cada clase granulométrica se expresa como el logaritmo negativo en base 2 del tamaño de las partículas en milímetros. Este enfoque permite una representación numérica conveniente. El valor de phi se calcula como:

$$\phi = \log_2\left(\frac{d}{1mm}\right)$$

Millimeters (mm)	Micrometers (μm)	Phi (φ)	Wentworth size class		Rock type
4096		-12.0	Boulder	Gravel	Conglomerate/ Breccia
256		-8.0	Cobble		
64		-6.0	Pebble		
4		-2.0	Granule		
2.00		-1.0	Very coarse sand	Sand	Sandstone
1.00		0.0	Coarse sand		
1/2	0.50	1.0	Medium sand		
1/4	0.25	2.0	Fine sand		
1/8	0.125	3.0	Very fine sand		
1/16	0.0625	4.0	Coarse silt	Silt	Siltstone
1/32	0.031	5.0	Medium silt		
1/64	0.0156	6.0	Fine silt		
1/128	0.0078	7.0	Very fine silt		
1/256	0.0039	8.0		Mud	Claystone
	0.00006	14.0	Clay		

Figura 34. Clasificación Udden-Wentworth para el tamaño de partícula en sedimentos terrestres. (Wentworth, 1922)

Este valor indica que corresponde a una clase granulométrica en la categoría de limos gruesos, y así sucesivamente para otros tamaños. la elección de la escala de Wentworth en este estudio está justificada por su aceptación internacional, su estructura matemática clara y su capacidad para abarcar una amplia gama de tamaños de partículas sedimentarias, facilitando la clasificación y el análisis en contextos geológicos.

Anexo 2. Concentraciones de los elementos mayoritarios (%) a lo largo de la cadena sedimentaria para el río piedras.

	(cm)	Al	Ca	Fe	Ti	K	Mg	Na	P	S
P1	2	7.44	0.29	3.41	0.30	2.07	0.8	1.5	0.053	0.35
P2	4	7.96	0.23	3.59	0.52	2.26	0.74	1.43	0.05	0.47
P3	6	8.56	0.23	3.77	0.51	2.26	0.83	1.52	0.045	0.51
P4	8	9.68	0.25	4.24	0.59	1.94	1.02	1.45	0.045	0.51
P5	10	8.35	0.26	3.62	0.51	1.16	0.82	1.4	0.04	0.64
P7	14	4.78	0.31	2.19	0.54	1.18	0.47	1.16	0.025	0.47
P8	16	5.33	0.24	2.57	0.71	1.42	0.59	1.3	0.026	0.6
P9	18	3.95	0.27	2.03	0.57	1.13	0.36	0.89	0.022	0.59

P10	20	3.37	0.28	1.82	0.41	1.24	0.27	0.81	0.019	0.42
P11	22	4.61	0.25	2.46	0.57	1.56	0.48	1.06	0.023	0.69
P12	24	3.84	0.22	2.76	0.58	1.29	0.41	1.09	0.022	1.43
P13	26	6	0.3	3.43	0.64	1.44	0.53	1.14	0.028	1.42
P14	28	6.22	0.31	3.63	0.63	1.91	0.63	1.31	0.032	1.61
P15	30	7.37	0.35	4.46	0.71	1.95	0.86	1.41	0.034	1.83
P16	32	5.23	0.31	3.89	0.76	1.3	0.59	1.26	0.031	1.79
P17	34	4.43	0.31	2.49	0.74	1.11	0.45	0.88	0.024	0.7
P18	36	4.51	0.37	2.71	0.82	1.43	0.55	1.29	0.029	0.72
P19	38	4.29	0.35	2.4	0.47	1.51	0.48	1.15	0.023	0.54
P20	40	4.43	0.31	2.49	0.74	1.11	0.45	0.88	0.024	0.7
P21	42	4.05	0.41	2.36	0.54	1.35	0.36	0.91	0.018	0.26
P22	44	3.81	0.33	2.38	0.70	1.19	0.43	0.88	0.019	0.44
P23	46	3.37	0.35	2.5	0.69	1.29	0.42	1.23	0.02	0.48
P24	48	3.14	0.26	2	0.26	1.29	0.33	0.63	0.018	0.31
P25	50	2.75	0.31	1.83	0.29	1.04	0.29	0.66	0.014	0.32
P26	52	3.43	0.29	2.13	0.74	1.32	0.3	0.69	0.018	0.47

Parámetros

media	5.2	0.29	2.8	0.58	1.47	0.54	1.12	0.028	0.73
mediana (P50)	4.5	0.30	2.5	0.58	1.32	0.48	1.15	0.024	0.54
SD	1.9	0.04	0.8	0.15	0.37	0.20	0.27	0.011	0.47
SD-media	0.4	0.01	0.2	0.03	0.07	0.04	0.05	0.002	0.09
P5	2.9	0.22	1.8	0.27	1.06	0.28	0.64	0.015	0.28
P95	9.3	0.39	4.4	0.80	2.26	0.97	1.51	0.052	1.82

Anexo 3. Valores utilizados para el diagrama de bigotes de la Figura 9.

Estadístico	Al	Ca	Fe	Ti	K	Mg	Na	P	S
No. de observaciones	25	25	25	25	25	25	25	25	25
Mínimo	2.750	0.220	1.820	0.255	1.040	0.270	0.630	0.014	0.260
Máximo	9.680	0.410	4.460	0.818	2.260	1.020	1.520	0.053	1.830
1° Cuartil	3.840	0.260	2.360	0.513	1.190	0.410	0.880	0.020	0.470

Mediana	4.510	0.300	2.500	0.583	1.320	0.480	1.150	0.024	0.540
3° Cuartil	6.220	0.310	3.590	0.710	1.560	0.630	1.310	0.032	0.700
Media	5.236	0.296	2.846	0.580	1.470	0.538	1.117	0.028	0.731
Varianza (n-1)	3.752	0.002	0.609	0.023	0.138	0.041	0.075	0.000	0.225
Desviación típica (n-1)	1.937	0.048	0.780	0.152	0.371	0.203	0.275	0.011	0.475

Anexo 4. Concentración de los elementos minoritarios, metales pesados y trazas (ppm) en profundidad para el testigo del piedras.

	(cm)	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Y
P1	2	27.1	0.1	71	240	31.6	149	209	16.4
P2	4	36.8	0.3	78	108	35	72	297	18.7
P3	6	32.4	0.3	84	108	41	74	327	21.5
P4	8	66.2	0.3	108	88	46.7	52.4	288	22.5
P5	10	40	0.5	72	119	43	53	470	21.3
P7	14	36.4	0.5	50	222	21	51	276	12.5
P8	16	45.2	0.3	59	133	22.7	36	434	12.8
P9	18	34.5	0.3	42	52	18	23	296	10.6
P10	20	19.2	0.3	39	120	18	45	218	8.6
P11	22	33	0.3	51	136	21	61	365	12.2
P12	24	42.5	0.3	38	59	19	32	369	11.2
P13	26	46.8	0.3	59	130	30	47	567	16.8
P14	28	47.3	0.5	57	423	31	70	544	19.3
P15	30	55.3	0.2	67	357	31.3	72.7	599	18.4
P16	32	49.9	0.3	70	70	25	30	373	16.4
P17	34	20.3	0.3	62	154	20	32	115	13
P18	36	24.7	0.2	63	121	26.2	53.7	221	12.1
P19	38	16.6	0.3	52	118	18	36	196	12.3
P20	40	20.3	0.3	62	154	20	32	115	13
P21	42	6.2	0.1	45	39	15.1	23.1	59.8	10.9
P22	44	11.7	0.3	45	24	16	20	67	11.7

P2 3	46	9.1	0.3	57	51	14	25	125	11
P2 4	48	5.5	0.3	33	15	13	16	68	10
P2 5	50	6.2	0.3	30	20	11	15	68	7.8
P2 6	52	14. 7	0.1	41	22	13.3	17.8	113	8.3

Parámetros

media	30	0.29	57	123	24	46	271	14.0
mediana (P50)	32	0.30	57	118	21	36	276	12.5
SD	17	0.10	18	100	10	29	164	4.3
SD- media	3	0.02	4	20	2	6	33	0.9
P5	6	0.10	31	17	12	15	62	8.0
P95	63	0.50	101	403	46	127	589	22.2

Anexo 5. Concentraciones a lo largo del perfil vertical para radionucleidos.

	(cm)	238U	232Th	226Ra	210Pb	230Th
P1	2	32.5523	40.6825	17.1568	27.4468	33.3
P2	4	37.6504	32.6835	27.5552	27.3784	18.2
P3	6	46.2568	29.902	20.4876	31.6592	30.6
P4	8	45.1463	48.2841	21.696	34.8842	40.8
P5	10	40.347	44.5946	19.3184	25.1178	59.5
P7	14	21.2629	24.2438	15.5581	16.8815	22.7
P8	16	26.3476	36.8182	19.393	17.5274	38.1
P9	18	23.1497	25.6792	12.6771	15.0552	17.2
P10	20	25.309	19.0365	13.292	26.0188	19.7
P11	22	29.2435	17.5303	17.7494	16.8012	21.7
P12	24	19.7541	18.2258	13.4084	12.2774	15.8
P13	26	32.4333	26.8279	17.9878	18.8278	23.7
P14	28	33.3675	55.0157	16.4788	9.91794	32.1
P15	30	33.8495	35.9088	18.2649	20.9883	31.7
P16	32	29.7633	39.4847	17.7027	18.6292	25.8
P17	34	25.0776	20.3613	16.9314	16.1571	15.2
P18	36	30.2998	21.6051	14.1462	15.7516	22.5
P19	38	24.6404	32.8381	14.4787	15.7829	19.9
P20	40	20.1466	27.9185	11.4709	14.1395	18.2

P21	42	20.499	26.1713	15.826	15.5783	15.8
P22	44	22.1408	27.9228	11.985	12.2848	17.2
P23	46	22.7911	20.9154	16.3098	16.7891	17.6
P24	48	23.1947	25.7434	13.7321	14.4423	18.8
P25	50	23.969	23.3808	12.1868	12.018	19.8
P26	52	25.8104	19.68	12.5143	14.8338	14.44

Parámetros

media	28.6	30	16.3	18.7	24
mediana (P50)	25.8	27	16.3	16.8	20
SD	7.5	10	3.7	6.4	10
SD-media	1.5	2	0.7	1.3	2
P5	19.9	18	11.6	10.5	15
P95	45.9	53	25.8	33.9	54

Anexo 6. Valores de fondo utilizados para el sureste peninsular.

	Ría Formosa	Guadiana	Estuario del Odiel	Río Piedras	Río Piedras (este estudio)
Al (%)	1.5	9.6	4.1	5.9	7.3
Fe (%)	2.9	4.9	2.2	2.7	4.1
Ti (%)	-	0.52	0.3	0.42	0.87
Si (%)	33	29	34	31	29
Ca (%)	1	0.5	3.1	0.21	0.65
Mg (%)	-	1.1	0.6	0.6	0.89
Na (%)	-	1.85	0.96	1.48	1.01
K (%)	-	1.65	1.32	1.66	2.62
P (%)	-	0.03	0.04	0.04	0.04
S (%)	-	1.6	2	1.1	1.37
As (ppm)	17	18	-	-	15
Cd (ppm)	0.13	0.08	-	-	0.2
Co (ppm)	10	16	-	-	40

Cr (ppm)	37	23	15	83	50
Cu (ppm)	16	28	11	69	61
Ni (ppm)	25	33	27	26	18
Pb (ppm)	14	20	14	32	32
Zn (ppm)	37	76	28	114	131
Ba (ppm)	-	452	21	364	251
Rb (ppm)	-	139	96	99	70
Sr (ppm)	-	113	90	95	73
V (ppm)	-	130	-	-	59
Zr (ppm)	-	201	-	-	54

Anexo 7. Valores de suelo proporcionados por Rudnick and Gao como fondo para la corteza terrestre.

Element	Units	Upper crust	$\pm\sigma$	Element	Units	Upper crust	$\pm\sigma$
Si	wt. %	31.13	1.18	Ag	ng/g	53	3
Ti	"	0.38	0.08	Cd	$\mu\text{g/g}$	0.09	0.01
Al	"	8.41		In	"	0.056	0.008
Fe	"	3.92	0.53	Sn	"	2.1	0.5
Mn	"	0.08	0.01	Sb	"	0.4	0.1
Mg	"	1.50	0.35	I	"	1.4	
Ca	"	2.57	0.2	Cs	"	4.9	1.5
Na	"	2.43	0.48	Ba	"	628	83
K	"	2.32	0.23	La	"	31	3
P	"	0.07	0.02	Ce	"	63	4
Li	$\mu\text{g/g}$	24	5	Pr	"	7.1	
Be	"	2.1	0.9	Nd	"	27	2
B	"	17	8	Sm	"	4.7	0.3

N	"	83		Eu	"	1	0.1
F	"	557	56	Gd	"	4	0.3
S	"	62	33	Tb	"	0.7	0.1
Cl	"	370	382	Dy	"	3.9	
Sc	"	14	0.9	Ho	"	0.83	
V	"	97	11	Er	"	2.3	
Cr	"	92	17	Tm	"	0.3	
Co	"	17.3	0.6	Yb	"	1.96	0.4
Ni	"	47	11	Lu	"	0.31	0.05
Cu	"	28	4	Hf	"	5.3	0.7
Zn	"	67	6	Ta	"	0.9	0.1
Ga	"	17.5	0.7	W	"	1.9	1
Ge	"	1.4	0.1	Re	ng/g	0.198	
As	"	4.8	0.5	Os	"	0.031	0.009
Se	"	0.09	0.05	Ir	"	0.022	0.007
Br	"	1.6		Pt	"	0.5	0.5
Rb	"	84	17	Au	"	1.5	0.4
Sr	"	320	46	Hg	µg/g	0.05	0.04
Y	"	21	2	Tl	"	0.9	0.5
Zr	"	193	28	Pb	"	17	0.5
Nb	"	12	1	Bi	"	0.16	0.06
Mo	"	1.1	0.3	Th	"	10.5	1
Ru	ng/g	0.34	0.02	U	"	2.7	0.6
Pd	"	0.52	0.02				

Anexo 8. Anexo común donde quedan reflejadas las tablas de las fracciones granulométricas en las diferentes muestras medidas. Tanto para el río piedras como para la el testigo T1.

%	Arcilla	Lim o	Arena fina	Arena media	Arena gruesa	Gravel	Grava+ Arcilla	arena	Sedimentos finos
Muestra P-1	6.9	66.6	8.8	8.1	9.5	0.1	7.0	26	73
Muestra P-8	7.9	88.0	3.3	0.8	0.0	0.0	7.9	4	96
Muestra P-16	4.8	78.5	13.3	2.8	0.6	0.0	4.8	17	83
Muestra P-26	3.5	54.1	28.6	13.5	0.2	0.0	3.5	42	58

Tabla 14. Valores obtenidos para el testigo del Río Piedras.

%	Arcilla	Lim o	Arena fina	Arena media	Arena gruesa	Gravel	Grava+ Arcilla	arena	Sedimentos finos
Muestra T1-1	4.5	67.2	14.5	10.5	3.2	0.0	4.5	28	72
Muestra T1-7	7.3	67.9	13.0	8.2	3.6	0.0	7.3	25	75
Muestra T1-16	9.9	83.2	3.6	1.3	2.0	0.0	10.0	7	93
Muestra T1-25	8.1	73.5	6.9	6.6	4.9	0.0	8.1	18	82
Muestra T1-29	12.5	82.1	2.0	1.7	1.6	0.0	12.5	5	95

Tabla 15. Valores obtenidos para el testigo t1.

Anexo 9. Cocientes de actividades piedras

(cm)	$\frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}}$	$\frac{^{230}\text{Th}}{^{232}\text{Th}}$	$\frac{^{230}\text{Th}}{^{234}\text{U}}$	$\frac{^{230}\text{Th}}{^{238}\text{U}}$	$\frac{^{210}\text{Po}}{^{234}\text{U}}$	$\frac{^{210}\text{Po}}{^{230}\text{Th}}$	$\frac{^{210}\text{Po}}{^{226}\text{Ra}}$	$\frac{^{226}\text{Ra}}{^{234}\text{U}}$	$\frac{^{226}\text{Ra}}{^{230}\text{Th}}$	$\frac{^{232}\text{Th}}{^{38}\text{U}}$	$\frac{^{232}\text{Th}}{^{234}\text{U}}$
2	0.99	0.82	1.03	1.02	0.85	0.82	1.60	0.53	0.52	1.25	1.26
4	1.09	0.56	0.44	0.48	0.67	1.51	0.99	0.67	1.52	0.87	0.80
6	1.03	1.02	0.64	0.66	0.66	1.03	1.55	0.43	0.67	0.65	0.63
8	1.04	0.85	0.87	0.90	0.74	0.85	1.61	0.46	0.53	1.07	1.03
10	1.19	1.33	1.24	1.48	0.52	0.42	1.30	0.40	0.32	1.11	0.93
14	1.00	1.18	1.02	1.02	0.63	0.62	1.17	0.54	0.53	0.86	0.87
16	1.21	0.94	0.88	1.07	0.66	0.74	1.09	0.60	0.69	1.14	0.94
18	1.07	1.04	1.35	1.45	0.62	0.46	0.90	0.68	0.51	1.40	1.30
20	1.03	0.67	0.72	0.74	0.63	0.88	1.19	0.53	0.74	1.11	1.07
22	1.00	1.03	0.78	0.78	1.03	1.32	1.96	0.52	0.68	0.75	0.75
24	0.91	1.24	0.81	0.74	0.63	0.77	0.95	0.66	0.82	0.60	0.66
26	1.00	0.87	0.80	0.80	0.62	0.77	0.92	0.68	0.85	0.92	0.92
28	0.89	0.88	0.82	0.73	0.65	0.79	1.05	0.62	0.76	0.83	0.93
30	0.98	0.58	0.99	0.96	0.30	0.31	0.60	0.51	0.51	1.65	1.69
32	0.95	0.88	0.99	0.94	0.65	0.66	1.15	0.57	0.58	1.06	1.12

34	1.15	0.65	0.76	0.87	0.55	0.72	1.05	0.52	0.69	1.33	1.16
36	1.08	0.75	0.56	0.61	0.60	1.06	0.95	0.63	1.11	0.81	0.75
38	0.76	1.04	0.98	0.74	0.69	0.70	1.11	0.62	0.63	0.71	0.94
40	1.03	0.61	0.78	0.81	0.62	0.79	1.09	0.57	0.73	1.33	1.29
42	1.09	0.65	0.83	0.90	0.64	0.78	1.23	0.52	0.63	1.39	1.27
44	1.07	0.60	0.72	0.77	0.71	0.99	0.98	0.72	1.00	1.28	1.20
46	1.17	0.62	0.67	0.78	0.48	0.71	1.03	0.46	0.70	1.26	1.08
48	1.17	0.84	0.66	0.77	0.63	0.96	1.03	0.61	0.93	0.92	0.78
50	1.13	0.73	0.72	0.81	0.55	0.77	1.05	0.53	0.73	1.11	0.98
52	1.01	0.85	0.82	0.83	0.50	0.61	0.99	0.50	0.62	0.98	0.97
	1.05	0.73	0.53	0.56	0.55	1.03	1.19	0.46	0.87	0.76	0.73

Parámetros

Media	1.04	0.86	0.83	0.86	0.62	0.78	1.13	0.56	0.70	1.04	0.99
Media na (P50)	1.04	0.85	0.81	0.80	0.63	0.77	1.07	0.53	0.69	1.07	0.99
SD	0.10	0.21	0.19	0.22	0.13	0.22	0.27	0.09	0.17	0.27	1.22
SD- media	0.02	0.04	0.04	0.04	0.03	0.05	0.05	0.02	0.04	0.06	1.22
P5	0.79	0.59	0.54	0.57	0.35	0.34	0.68	0.41	0.37	0.61	0.87

Anexo 10. Evolución vertical de los factores de enriquecimiento a lo largo de la columna sedimentaria para los diferentes elementos.

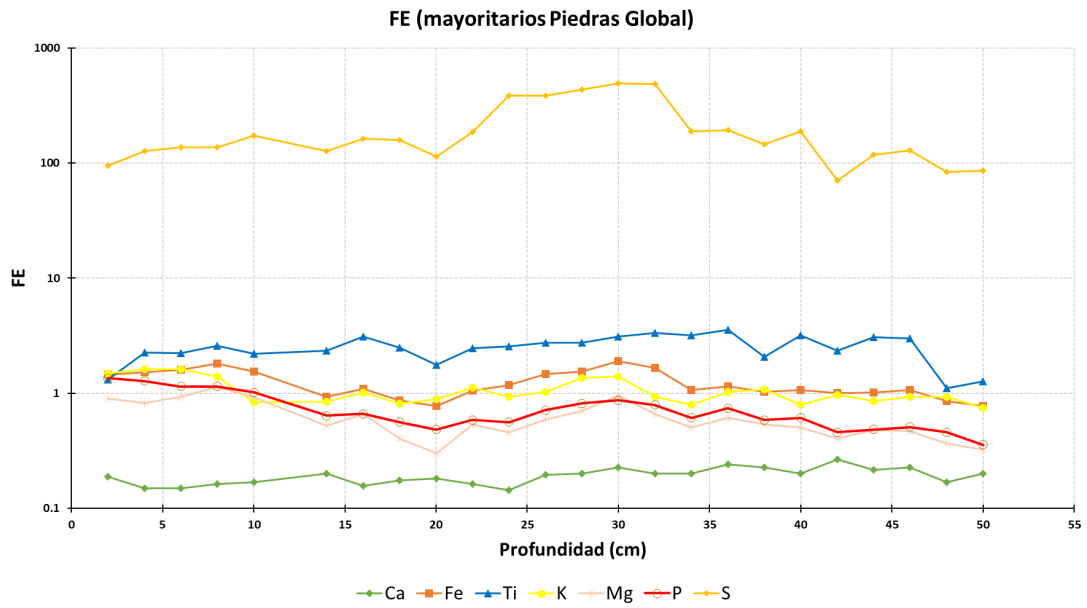


Figura 35. FE calculado con los valores de suelo típicos.

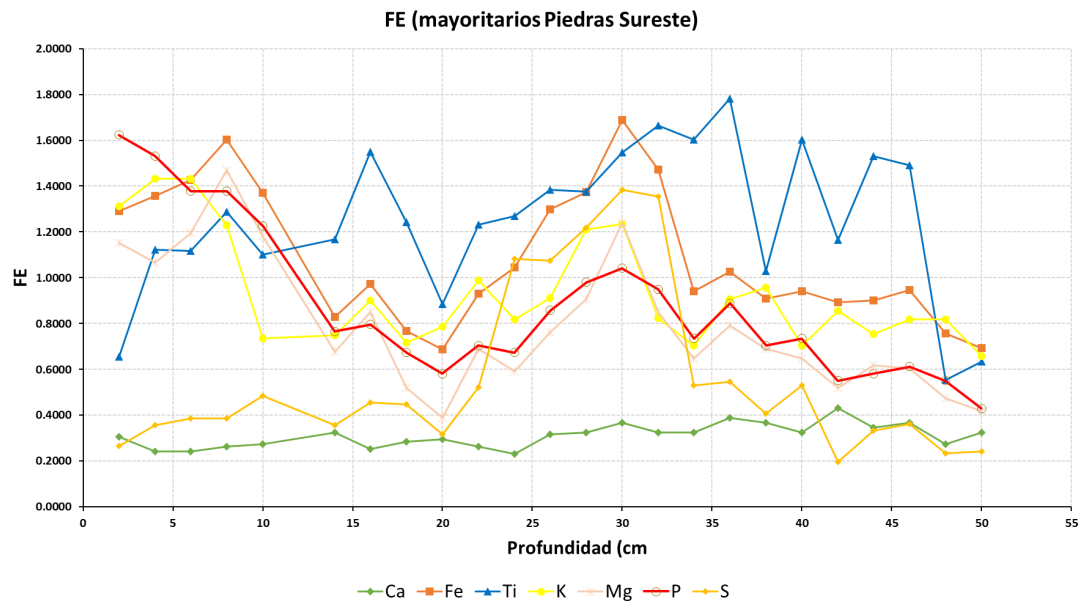


Figura 36. FE calculado con los valores medios obtenidos para los estuarios mencionados del sureste peninsular.

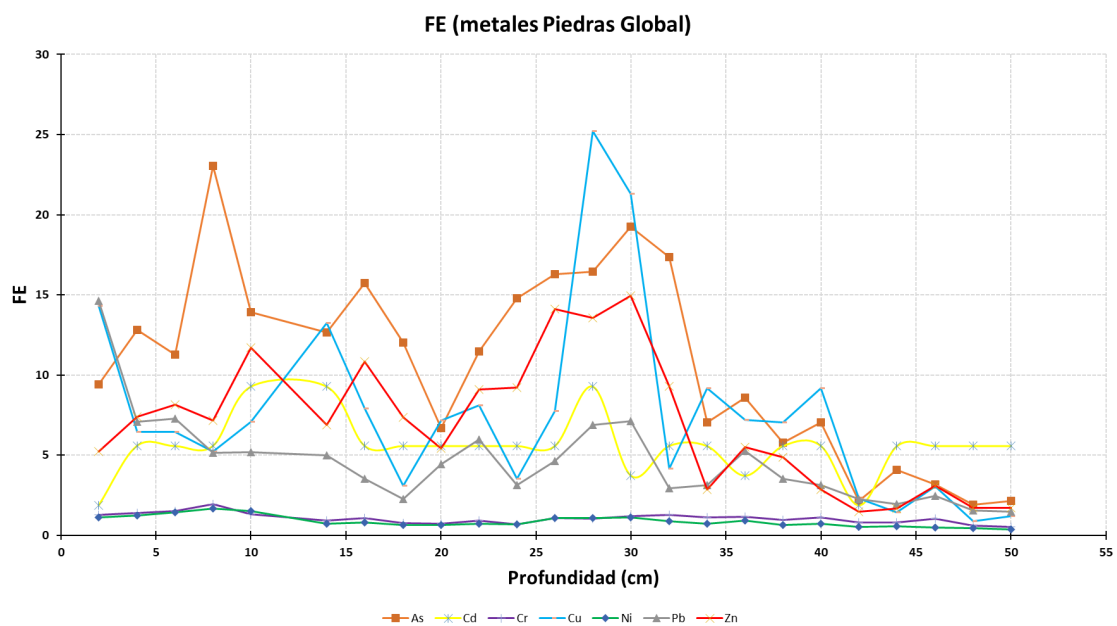


Figura 37. FE calculado en función de las concentraciones para suelos típicos.

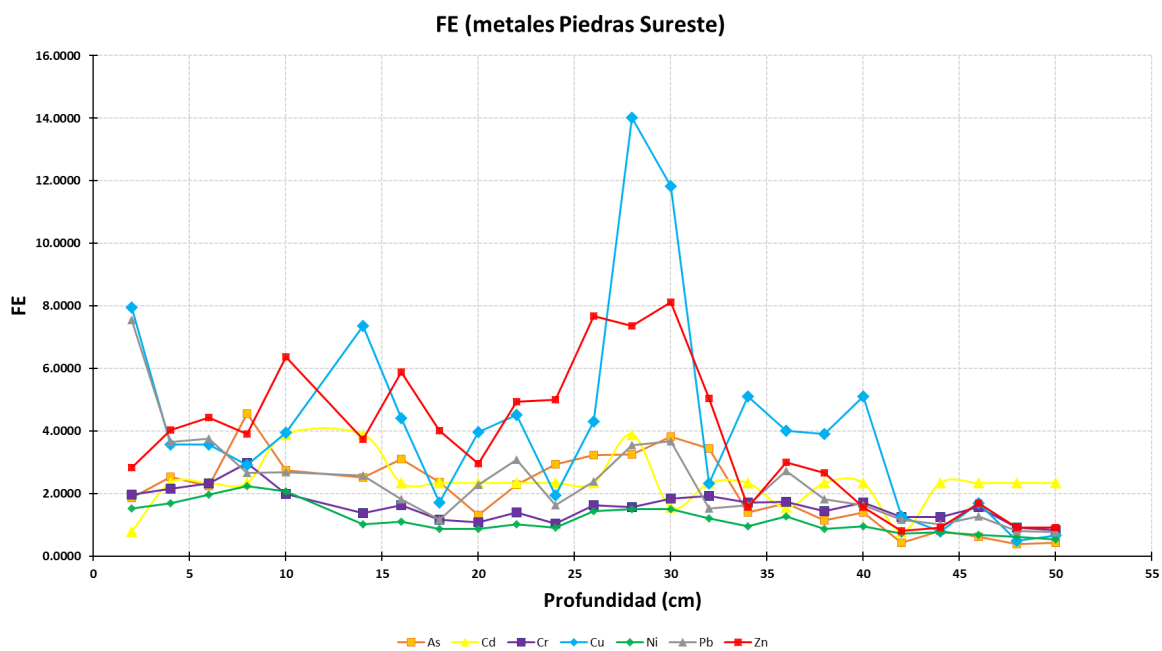


Figura 38. FE calculado en función a las concentraciones medias de los estuarios mencionados del sureste peninsular.

Anexo 11. Valores de las concentraciones de los elementos mayoritarios a lo largo de la columna sedimentaria para el testigo T1.

		Al	Ca	Fe	Ti	K	Mg	Na	P	S
T1-1	2	8.38	0.73	11.3	0.13	1.63	1.15		1.56	0.58
T1-2	4	6.76	0.8	10.3	0.13	1.5	1.03		1.55	0.67
T1-3	6	7.13	0.78	8.78	0.16	1.54	0.95		1.57	0.69
T1-4	8	8.19	0.71	7.1	0.25	1.65	1.25		1.28	1.4

T1-5	10	7.21	0.82	7.08	0.22	1.66	1.11	1.04	1.43	
T1-6	12	6.56	0.91	8.72	0.26	1.61	1.12	1.11	3.85	
T1-7	14	6.47	0.93	9.62	0.23	1.46	1.07	1.39	5.48	
T1-8	16	6.39	1.19	8.6	0.20	1.52	1.08	1.58	2.93	
T1-9	18	6.76	0.87	8.05	0.30	1.7	1.02	1.07	2.89	
T1-10	20	8.63	0.78	7.42	0.33	2.05	1.22	2.28	0.992	1.39
T1-11	22	7.09	1.12	5.37	0.27	1.93	0.89	2.28	0.552	0.68
T1-12	24	6.3	1.11	5.88	0.25	1.76	0.86	2.61	0.918	1.06
T1-13	26	7.69	1.13	8.02	0.09	1.52	1.43	1.74	1.37	
T1-14	28	5.02	1.12	11.9	0.08	1.37	1.29	2.86	3.47	1.83
T1-15	30	5.35	1.13	12.7	0.08	1.42	2.05	2.46	4.11	1.04
T1-16	32	6.28	1.46	12.2	0.09	1.36	1.67	2.14	4.24	1.4
T1-17	34	6.23	1.94	8.85	0.10	1.5	1.23	2.97	3.43	1.41
T1-18	36	6.24	2.26	8.83	0.09	1.47	1.26	3.59	1.44	
T1-19	38	5.45	1.97	10.9	0.08	1.1	1.45	3.81	3.02	
T1-20	40	5.91	1.65	9.33	0.09	1.47	1.13	2.79	2.85	
T1-21	42	5.04	1.36	10.7	0.10	1.35	1.05	2.45	4.16	
T1-22	44	5.79	1.45	12	0.14	1.45	1.17	2.24	5.66	
T1-23	46	5.09	1.44	12.6	0.10	1.44	0.97	2.36	4.38	
T1-24	48	5.54	1.56	12	0.10	1.26	0.97	2.65	2.58	3.47
T1-25	50	4.11	1.61	15	0.08	1.08	1.19	2.74	3.73	3.79
T1-26	52	3.82	1.69	15.1	0.09	1	1.04	2.92	3.71	3.93
T1-27	54	3.72	1.61	16.5	0.11	0.95	1.01	2.79	4.11	4.26
T1-28	56	5.16	1.36	13.1	0.06	1.35	1.08	2.88	2.59	3.54
T1-29	58	5.36	1.12	14.5	0.11	1.28	1.13	2.59	2.68	4.45

Parámetros

Media	5.98	1.32	10.46	0.15	1.45	1.18	2.63	2.44	2.81
Mediana (P50)	6.07	1.28	10.16	0.10	1.46	1.13	2.65	2.52	2.91
SD	1.22	0.40	3.01	0.08	0.26	0.25	0.27	1.18	1.47
SD-media	0.24	0.08	0.59	0.02	0.05	0.05	0.07	0.23	0.29
P5	3.76	0.73	5.55	0.07	0.97	0.87	0.68	0.81	
P95	8.48	2.16	16.01	0.32	2.01	1.92	4.19	5.60	

Anexo 12. Concentración de elementos minoritarios, metales pesados y arsénico para el testigo T1 (ppm).

	(cm)	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Y
T1-1	2	690	1	102	1360	43.5	824	2430	36
T1-2	4	644	0.9	88	1600	40	899	2520	36
T1-3	6	575	6.2	95	3460	46	961	3110	38.3
T1-4	8	517	17.5	101	6060	52.1	714	3230	35.4
T1-5	10	488	7.2	93	3580	45	783	2480	33.3
T1-6	12	786	7.4	78	3720	46	745	2370	34.1
T1-7	14	908	5.8	96	4060	42.5	689	2200	34.1
T1-8	16	647	2.9	135	2890	36	787	2330	34.8
T1-9	18	640	5.1	88	3120	41	677	2370	32.4
T1-10	20	585	8.7	101	2920	48.3	668	2530	31.6
T1-11	22	345	2.3	79	1680	37	499	1760	28.7
T1-12	24	418	2.7	94	2080	37	545	1910	41.6
T1-13	26	615	3.1	208	2580	40.7	773	2480	77.9
T1-14	28	772	2	219	2020	28	884	1870	103
T1-15	30	901	5.5	262	1850	27	881	1900	120
T1-16	32	1280	9	236	2480	27.6	722	1750	124
T1-17	34	1940	20.9	211	3130	34	743	2790	117
T1-18	36	2240	25.2	195	2710	39	693	3540	108
T1-19	38	3030	31	141	2250	45.6	624	3380	78.4
T1-20	40	2280	18.6	145	2110	39	969	2900	82.5
T1-21	42	2850	17.5	132	2170	38	1180	2760	95.1
T1-22	44	3590	18.8	118	1960	38.4	1540	2600	94.6
T1-23	46	4740	21	161	2920	32	4480	2690	129
T1-24	48	3450	9.3	152	2750	31	5000	2040	121
T1-25	50	3900	20.4	200	3410	35.2	5000	3090	142
T1-26	52	4270	17.8	196	3430	39	4710	3170	179
T1-27	54	3440	12	211	3140	34	3850	2430	195
T1-28	56	2160	9.8	164	2850	33.8	3100	2150	101
T1-29	58	1900	8.8	159	3170	32.5	2800	2220	96.2

Parámetros

Media	1872.7	11.9	152.8	2886.15	37.6	1694.4	2497.6	87.30
	7	3	8		8	6	9	
Mediana (P50)	1590	9.15	148.5	2870.00	37.5	785.00	2455.0	94.85
					0		0	

SD	1381.8	8.02	53.73	896.11	6.39	1586.1	503.21	47.36
						8		
SD-media	271.01	1.57	10.54	175.74	1.25	311.08	98.69	9.29
P5	370.55	2.11	78.35	1739.50	27.2	515.10	1753.5	29.72
					1		0	
P95	4575.5	28.9	252.9	5360.00	50.7	5000.0	3484.0	189.4
		7	0		7	0	0	0

Anexo 13. Concentraciones de actividad de radionucleidos.

	cm	²³⁸U	²³⁴U	²³²Th	²²⁶Ra	²¹⁰Pb	²³⁰Th
T1-1	2	402.25	405.09	28.41	57.64	185.61	75.77
T1-2	4	410.72	424.88	23.55	57.82	201.86	80.57
T1-3	6	480.39	518.87	29.49	70.38	188.70	88.03
T1-4	8	456.14	488.97	29.02	60.29	145.68	85.40
T1-5	10	366.37	374.42		56.20	124.41	
T1-6	12	564.13	606.40		76.91	121.56	
T1-7	14	822.50	841.15		85.49	164.40	
T1-8	16	591.85	617.43	31.88	120.08	186.72	77.98
T1-9	18	450.67	470.85	29.25	70.62	144.53	71.66
T1-10	20	281.63	287.51	36.79	66.35	152.84	70.50
T1-11	22			31.43	60.48	104.63	60.29
T1-12	24	268.30	289.82	32.96	567.64	169.71	124.95
T1-13	26	631.69	621.56	33.59	132.93	392.34	334.74
T1-14	28	976.14	975.92	38.09	649.99	652.84	486.28
T1-15	30	1439.31	1439.05	39.34	945.52	811.92	475.01
T1-16	32	1804.98	1839.26	42.92	855.99	829.37	666.78
T1-17	34	1436.59	1436.34		701.65	685.63	
T1-18	36	1400.71	1449.76	36.73	693.28	642.92	445.81
T1-19	38	1167.03	1166.76	33.04	702.25	760.58	398.11
T1-20	40	1104.24	1129.35	47.69	898.46	793.10	504.09
T1-21	42	1194.65	1235.66			842.96	
T1-22	44	836.63	873.35	39.23	784.51	822.39	664.80
T1-23	46	1056.25	1097.02	51.79	901.07	835.78	1098.61
T1-24	48	816.71	852.88	40.93	1061.63	767.88	840.15
T1-25	50	1106.65	1155.85	22.63	684.91	861.40	728.76
T1-26	52	1091.28	1119.12	28.53	605.21	930.96	975.05
T1-27	54	750.26	778.86	33.02		1007.47	1173.48
T1-28	56	873.07	882.25	34.96	190.80	646.59	805.98
T1-29	58	829.76	887.89		394.01	539.56	

Parámetros

Media	892.70	901.40	35.69	473.60	543.78	504.42
--------------	--------	--------	-------	--------	--------	--------

Mediana (P50)	836.63	877.80	34.27	586.43	649.71	480.64
SD	395.09	397.20	6.82	355.60	318.46	358.89
SD-media	79.02	77.90	1.53	72.59	62.46	80.25
P5	272.30	288.32	22.93	57.22	110.56	60.80
P95	1695.28	1702.94	51.59	1032.61	980.69	1169.74

Anexo 14. Valores del cociente de actividad medios y su correspondiente estadística.

	$^{238}\text{U}/^{234}\text{U}$	$^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$	$^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$	$^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$	$^{210}\text{Po}/^{234}\text{U}$	$^{210}\text{Po}/^{230}\text{Th}$	$^{210}\text{Po}/^{226}\text{Ra}$	$^{226}\text{Ra}/^{234}\text{U}$	$^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$	$^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$	$^{232}\text{Th}/^{234}\text{U}$
media	1.03	14	0.54	0.56	0.58	1.46	1.55	0.52	1.3	0.05	0.04
media na (P50)	1.03	12	0.44	0.46	0.60	1.36	1.40	0.48	1.1	0.05	0.04
SD	0.03	11	0.36	0.38	0.25	0.48	0.79	0.44	0.9	0.03	0.02
SD-media	0.01	2	0.08	0.08	0.05	0.11	0.16	0.09	0.2	0.01	0.02
P5	0.99	2	0.13	0.13	0.20	0.76	0.41	0.11	0.2	0.02	0.08
P95	1.08	35	1.48	1.54	1.17	2.37	3.28	1.82	4.4	0.13	0.13

Anexo 15. Valores de los factores de enriquecimiento para los elementos estudiados a lo largo de la columna sedimentaria para el T1 con sus respectivos valores estadísticos.

FE	T1					
	<i>Media</i>	<i>mediana (P50)</i>	<i>SD</i>	<i>SD-media</i>	<i>P5</i>	<i>P95</i>
Al	3.74	3.35	1.22	0.04	2.13	6.27
Ca	3.74	3.35	1.22	0.02	2.13	6.27
Fe	3.21	3.17	0.88	0.03	1.73	4.86
Ti	0.22	0.16	0.12	0.00	0.10	0.47
K	0.87	0.88	0.15	0.00	0.58	1.19
Mg	1.90	1.82	0.39	0.01	1.42	3.03
P	73.41	73.63	35.85	0.62	22.93	130.25
S	3.10	3.42	1.85	0.03	0.75	6.68
As	51.10	26.59	39.85	1.37	11.17	131.92
Cd	7.76	8.55	4.63	0.08	1.88	16.71
Cr	2.24	2.15	0.82	0.01	1.20	3.80

Cu	19.96	20.25	6.61	0.11	10.52	35.95
Ni	1.39	1.40	0.23	0.00	0.99	1.83
Pb	26.17	15.14	23.85	0.43	9.95	88.82
Zn	8.13	8.01	1.58	0.03	5.67	11.18
Y	5.15	5.17	2.97	0.05	1.89	11.72
238U	24.48	23.99	11.61	0.20	7.96	47.63
232Th	0.98	0.94	0.20	0.00	0.65	1.45
226Ra	21.82	20.10	18.34	0.37	2.90	51.78
210Pb	22.59	28.63	14.25	0.25	5.04	43.16
230Th	20.00	19.85	16.21	0.31	2.78	51.59

Tabla 16. Valores para T1.