

# ANEXO

## **Identificación de la huella de contaminación de las balsas de fosfoyesos de Huelva**

Jesús M. Castillo

*Departamento de Biología Vegetal y Ecología, Universidad de Sevilla, Ap 1095, 41080 Sevilla, Spain.*

Alejandro Reyes Sánchez

*Centro de Investigación en Salud y Medio Ambiente (CYSMA), Universidad de Huelva, Campus El Carmen s/n, 21007, Huelva, Spain.*

Manuel Contreras Llanes

*Departamento de Sociología, Trabajo Social y Salud Pública; Grupo de trabajo "Medicina Preventiva y Salud Pública "; Centro de Investigación en Salud y Medio Ambiente (CYSMA), Universidad de Huelva, Campus El Carmen s/n, 21007, Huelva, Spain.*

### **Resumen**

Los estuarios son zonas afectadas habitualmente por contaminación de diferentes orígenes. El estuario conjunto de los ríos Tinto y Odiel ha recibido contaminación desde actividades mineras, industriales, urbanas y agrícolas. Entre las actividades industriales destaca la contaminación recibida desde las balsas de fosfoyesos acumulados en las marismas del Río Tinto. Este texto es un informe inicial de un trabajo más amplio que aún estamos realizando. En este estudio nos planteamos identificar la huella contaminante en forma de metales y metaloides de las balsas de fosfoyesos para poderla diferenciar de la de otras fuentes de contaminación. Nuestros resultados muestran claramente que las balsas de fosfoyesos son una fuente de elementos contaminantes que se acumulan en los sedimentos estuarinos. La huella de contaminación que caracteriza a los sedimentos adyacentes a las balsas de fosfoyesos frente a otras zonas estuarinas se conforma de concentraciones relativamente elevadas de 16 elementos químicos. Además, la halófito *Spartina densiflora* colonizaba la periferia de las balsas de fosfoyesos y la orilla izquierda del Río Tinto frente a las balsas acumulaban más fósforo que las que crecían en el resto de localizaciones muestreadas, y más uranio, galio, selenio, estaño, praseodimio, samario, gadolinio y disprosio que en todas las localizaciones excepto el Polo Químico de Huelva. Nuestros resultados muestran que los elementos contaminantes de las balsas de fosfoyesos se acumulan,

especialmente, en sedimentos cercanos a dichas balsas, y algunos de ellos son acumulados por, al menos, parte de la vegetación. Es decir, los contaminantes de las balsas de fosfoyesos están entrando en la red trófica estuarina.

## **Introducción**

Los estuarios son zonas afectadas habitualmente por contaminación de diferentes orígenes al encontrarse en la boca de los ríos (Williams *et al.*, 1994). Así, los sedimentos de las marismas mareales se consideran sumideros de oligoelementos. Concentraciones muy altas de metales en estado reducido pueden estar contenidas en las zonas hipóxica y anóxica de los sedimentos marismesños, aunque con una biodisponibilidad reducida en comparación con suelos terrestres oxidados (Weis y Weis, 2004; Kabata-Pendias, 2004). No obstante, la acidificación de los sedimentos promovida por la contaminación de las actividades mineras y por la terrestrialización de las marismas y la acumulación de materia orgánica en el desarrollo de la sucesión ecológica favorece la biodisponibilidad de los oligoelementos. Además, las especies de plantas capaces de soportar altas concentraciones de metales en el suelo también pueden influir en la movilidad de los oligoelementos a través de bioacumulación e inmovilización en rizosfera.

El estuario conjunto de los ríos Tinto y Odiel ha recibido contaminación desde actividades mineras, industriales, urbanas y agrícolas (Nieto *et al.*, 2007). Este estuario conjunto es considerado como uno de los sistemas estuarinos más contaminados por metales pesados del mundo (Nelson y Lamothe, 1993; Sainz *et al.*, 2004). El contenido en metales pesados es el resultado tanto de la actividad industrial que se desarrolla en los márgenes de la ría como de la actividad minera que se desarrolla aguas arriba, en la Faja Pirítica Ibérica, importante yacimiento de sulfuros ricos en metales. Esta última fuente es responsable de más del 99% del contenido total de metales en el estuario (Pérez-López *et al.*, 2011). La contaminación por metales y metaloides en las Marismas del Odiel y Tinto procede, principalmente, de dos fuentes. Por un lado, las actividades industriales ubicadas en el estuario conjunto Odiel y Tinto (Elbaz-Poulichet *et al.*, 1999, 2000, 2001), en particular la industria de fertilizantes fosfatados. En este sentido, se han encontrado radioisótopos asociados a esta industria en las marismas mareales del estuario, así como en áreas fuera de la influencia de las mareas (El Mrabet *et al.*, 2001; Bolívar *et al.*, 2002). Por otro lado, se han venido realizando actividades mineras a largo plazo en la Faja Pirítica Ibérica, y los ríos Odiel y Tinto han drenado sus residuos (van Geen *et al.*, 1997; Leistel *et al.*, 1998; Elbaz-Poulichet *et al.*, 1999; Leblanc *et al.*, 2000; Morillo *et al.*, 2002). En este sentido, el mineral del Río Tinto, considerado como uno de los yacimientos de sulfuros ricos en

metales más grandes del mundo, comenzó a explotarse antes de la época romana (Van Geen *et al.*, 1997). Las concentraciones de metales en la cuenca del Río Tinto alcanzan valores más altos en comparación con la cuenca del Río Odiel debido a una actividad minera más intensa (Elbaz-Poulichet *et al.*, 1999). El pH cambia debido a la influencia de las mareas en el estuario que actúan como tampón neutralizando el pH y diluyendo la contaminación de las aguas. Esto favorece a que en el estuario conjunto de los ríos Tinto y Odiel se produzcan procesos de floculación y precipitación de metales en los puntos de mezcla de aguas (Borrego *et al.*, 2013). Estos procesos afectan tanto a su movilidad como a la biodisponibilidad de los elementos para las plantas. En la parte superior del estuario el pH está próximo a 4.5, mientras que en el Canal Padre Santo al sur del estuario, junto a la desembocadura de los ríos, el pH es próximo a 8.0, debido al efecto tampón mencionado anteriormente, resultado de la mezcla de aguas con el océano Atlántico (Borrego *et al.*, 2002).

Entre las fuentes de contaminantes industriales en el estuario conjunto de los ríos Tinto y Odiel destaca la contaminación recibida desde las balsas de fosfoyesos acumulados en las marismas del Río Tinto. Estos apilamientos de fosfoyesos, creados a partir de los años 60, cubren unas 1200 ha de antiguas marismas situadas en la margen derecha próximas a la desembocadura del Río Tinto en el Río Odiel. Este vertedero, con una altura media de 5 m y que contiene unas 100 Tm de fosfoyeso (Bolívar *et al.*, 2002), actúa como fuente de emisión de contaminantes y libera contaminantes altamente tóxicos como arsénico (As), uranio (U), plomo (Pb) y cadmio (Cd), entre otros. (Pérez López *et al.*, 2010). El aporte de aguas por drenaje en la zona de las balsas puede llegar a una acidez extrema cercana a 2.0 (Pérez López *et al.*, 2014).

El estuario conjunto de los ríos Tinto y Odiel está siendo invadido por *Spartina densiflora* Brongn. Esta halófito es una especie de gramínea exótica invasora en las marismas mareales del estuario de los ríos Tinto y Odiel. Se trata de una especie vegetal que acumula gran cantidad de metales en sus tejidos, especialmente en sus hojas muertas que permanecen en la planta durante largos periodos (Luque *et al.* 1999, Cambrollé *et al.* 2008). *Spartina densiflora* muestra una alta tolerancia a diferentes metales (Mateos-Naranjo *et al.* 2008 a,b), además de una buena absorción de metales como cromo (Cr), cobalto (Co) y níquel (Ni) (Cambrollé *et al.*, 2011). Además, se distribuye desde zonas cercanas al mar hasta aguas arriba por ambos ríos, Tinto y Odiel, hasta el límite superior de estos estuarios en zonas salobres (Curado *et al.* 2010). Esta extensa presencia de la especie invasora *S. densiflora*, unida a su capacidad de captar y bioacumular metales, la convierten en un bioindicador adecuado para valorar la entrada de contaminantes en la red trófica estuarina. La bioacumulación de metales en los productores primarios como *S. densiflora*, es una vía principal de entrada de contaminante tanto en las redes

tróficas herbívoras como en sapróvoras en estuarios.

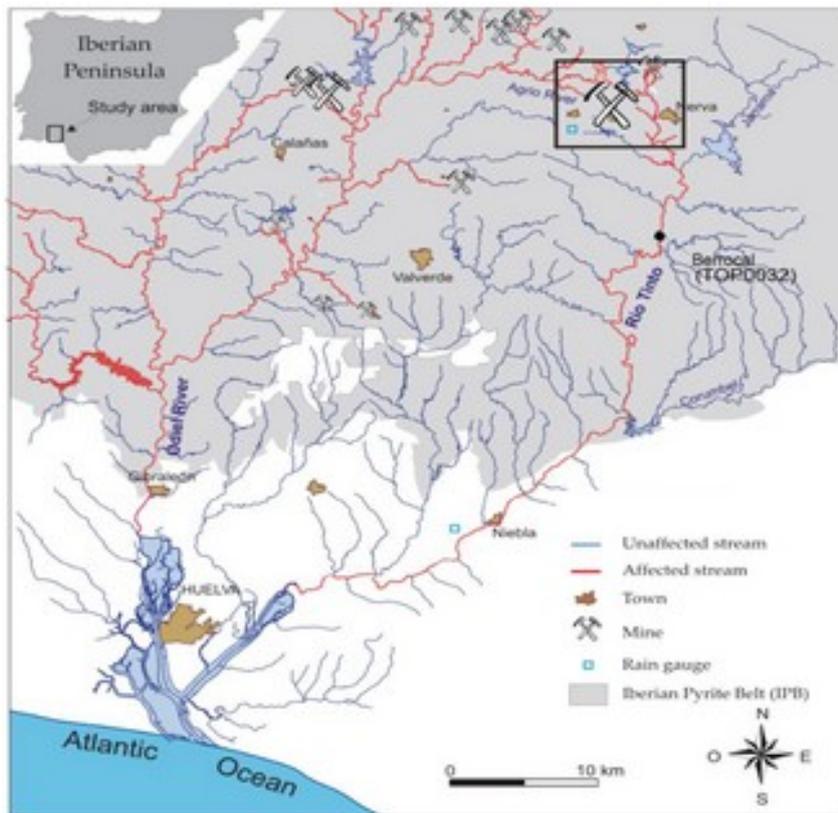
El objetivo principal de este informe parcial, que es parte de un estudio más amplio que estamos desarrollando actualmente, fue identificar la huella de contaminación de las balsas de fosfoyesos en sedimentos y vegetación para poder diferenciarla de la contaminación procedente de otras fuentes. *Spartina densiflora* fue la especie vegetal utilizada para valorar la entrada de contaminantes en la red trófica y caracterizar la huella de contaminación de cada una de las fuentes de contaminación, especialmente de las balsas de fosfoyesos. Trabajamos con la hipótesis de que los sedimentos y las plantas más cercanos a las balsas de fosfoyesos presentarían una carga de metales, metaloides y tierras raras específica que nos permitiría diferenciarla de otras fuentes de contaminación, como la minera. Con este objetivo y esta hipótesis, muestreamos en siete localidades distribuidas por los estuarios de los ríos Tinto (incluyendo una localidad junto a las balsas de fosfoyesos), Odiel y Piedras (no contaminado por industrias ni minería). Además, las siete localidades estudiadas estaban distribuidas a lo largo del cauce de los ríos, cubriendo un gradiente de salinidad. En estas localidades registramos las concentraciones de 63 elementos químicos (incluyendo metales, metaloides y tierras raras) en sedimentos y hojas de *S. densiflora*. Nuestros resultados aportan información valiosa para valorar el impacto contaminante de las balsas de fosfoyesos de Fertiberia situadas en las marismas del Río Tinto.

## **Materiales and métodos**

### *Área de estudio*

La provincia de Huelva, situada al suroeste de la Península Ibérica, se encuentra marcada al norte de la misma por la Faja Pirítica Ibérica. Este accidente geológico recorre desde el sur de Portugal hacia la Sierra Norte de Sevilla y ha permitido la actividad de extracción de metales como el cobre y el hierro. Las prácticas mineras han marcado la contaminación de los dos principales ríos de la provincia de Huelva, que nacen precisamente en la Faja Pirítica: el Tinto y el Odiel. Estos ríos presentan características muy especiales en cuanto a composición, siendo aguas ácidas, ricas en sulfatos y metales, debido fundamentalmente al Drenaje Ácido de Minas (DAM). Este es un fenómeno provocado por la lixiviación de sulfuros metálicos a bajos pH. La actividad minera ha acelerado el proceso de formación de DAM que llega a través de la escorrentía hasta los ríos Tinto y Odiel, que transportan la contaminación hasta sus

desembocaduras en el Canal Padre Santo (en el estuario de los ríos Tinto y Odiel) y, finalmente, al Océano Atlántico (Figura 1).



**Figura 1.** Localización de las principales explotaciones mineras y clasificación de las corrientes superficiales afectadas por DAM (modificada de Olías *et al.*, 2020).

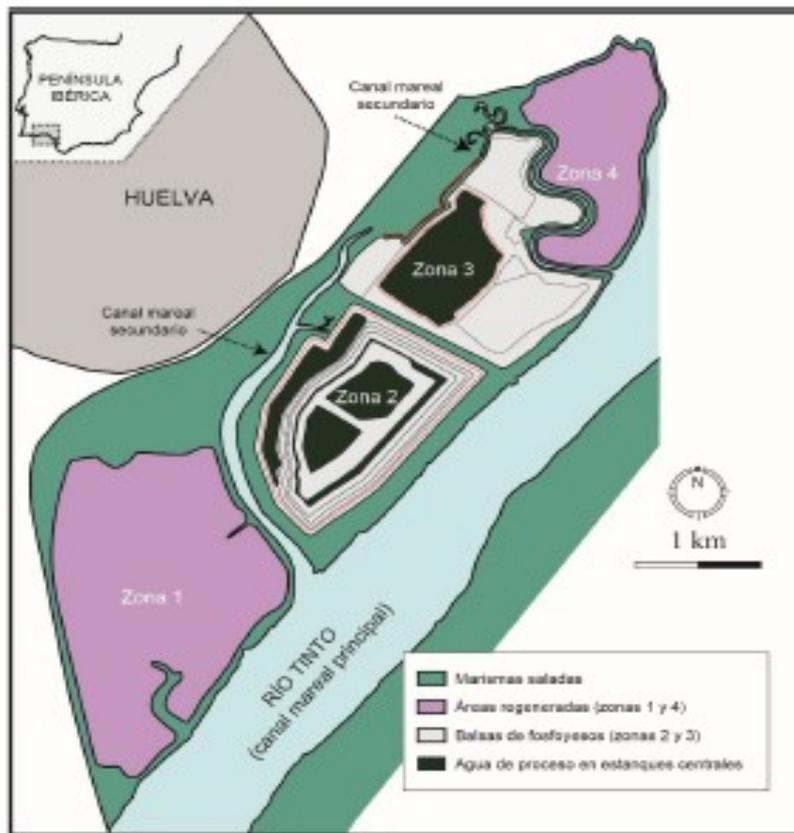
Además del DAM, hay que tener en cuenta otros focos de contaminación situados en la desembocadura de los ríos Tinto y Odiel, como son los producidos por las actividades industriales y agrícolas. En el año 1964, se aprobó la construcción de un Polo de Promoción Industrial (Figura 2). En las décadas de 1970 y 1980, fue cuando se vivió la mayor expansión del Polo Químico en Huelva. Con el paso de los años esta actividad industrial ha generado diferentes tipos de residuos que han sido vertidos directamente en aguas del estuario o del océano, así como otros han sido almacenados sobre las propias marismas mareales. Este es el caso concreto de la acumulación de desechos generados de la producción de fertilizantes por parte de la empresa Fertiberia, conocida como las balsas de fosfoyesos (Figura 2). Esta empresa se dedica a la producción de fertilizantes a partir de roca fosfatada procedente del Magreb. Dicha producción da lugar a los residuos que conocemos como fosfoyesos.



**Figura 2.** Mapa del estuario de los ríos Tinto y Odiel y localización del Polo Químico y la balsa de fosfoyesos.

Las balsas de fosfoyesos, donde se acumulan dichos residuos, se sitúan en el margen sureste de la ciudad de Huelva, en el margen derecho del Río Tinto frente de las poblaciones de Palos y Moguer. El fosfoyeso es un residuo que contiene un 95% de yeso acompañado de una fracción residual de ácidos libres, principalmente ácido fosfórico, y en menor medida, ácido sulfúrico y fluorhídrico. Se ha identificado drenajes al exterior de las balsas con metales pesados y elementos isotópicos, en concreto, de sulfatos, Fe, As, Zn, U, Cu, Cr, Cd y otros elementos minoritarios (Pérez López *et al.*, 2014). Desde 1968, se produjeron 2.5 millones de toneladas al año de residuo de fosfoyesos, de los cuales el 20% fueron vertidos a las aguas del río sin ningún tipo de tratamiento, mientras que se produjo el depósito del 80% restante (Borrego *et al.*, 2018). Los materiales de las balsas no estaban en un sistema cerrado y parte fluía al estuario por acción de la escorrentía de agua de lluvia, así como por la acción de las mareas. Por esto, en 1997 se obligó a la compañía Fertiberia, mediante la legislación, a realizar un depósito piramidal y un sistema de drenaje de ácidos cerrado. En este espacio se calcula, según el informe de expertos que encarga la diputación de Huelva, que se acumulan 120 millones de toneladas de fosfoyesos.

Se trata de balsas separadas en 4 sectores, dos de ellos (sectores 1 y 4) son sectores laterales sellados bajo tierra, mientras que los otros (sectores 2 y 3) quedan descubiertos en la superficie con acumulaciones de residuos que pueden llegar a los 30 m de altura (Figura 3). A pesar de la obligación impuesta de controlar lo que sale de las balsas, estas no están estancas y siguen vertiendo fosfoyesos, aguas de proceso, lixiviados y aguas escorrentía con una elevada carga contaminante al estuario.



**Figura 3.** Mapa de las balsas de fosfoyesos y de las diferentes zonas que la componen.

Esta salida de contaminantes queda demostrada ya que las concentraciones de metales en los límites de las balsas son de entre 2-3 órdenes de magnitud superiores a las aguas estuarinas aledañas en la zona de la balsa (Guerrero et al. 2016). Además, en un trabajo anterior se demostró la posible filtración de material depositado en las balsas a través del descubrimiento de estructuras superficiales indicativas de sobrecarga producidas por las grandes pilas de residuos amontonadas que pueden llegar a medir hasta 30 metros de altura en algunas zonas de la balsa (Carro et al., 2021). Esto hace que en el área de la balsa exista una eco-toxicidad elevada (Rosado et al. 2016). La diversidad de orígenes de contaminantes hace difícil diferenciar cuáles vienen de una fuente u otra, una vez que están mezclados en las aguas y sedimentos del estuario (Muñoz-Valles et al., 2017). Así, además de la citada balsa de fosfoyesos, las actividades industriales y la contaminación por DAM, la otra fuente de

contaminación es la agricultura extensiva que puede cargar las aguas de los ríos de nitratos producto del uso de fertilizantes. A esto hay que añadir el uso de pesticidas y plaguicidas que contienen numerosas sustancias químicas altamente contaminantes. Con objeto de conocer cómo afecta esta contaminación agrícola, se utilizará como referente el Río Piedras, un río cercano a los ríos Odiel y Tinto, que no se encuentra afectado por la contaminación por DAM ni por la actividad industrial, pero sí por contaminación derivada de prácticas agrícolas intensivas.

#### *Muestreos de campo y pretratamiento de las muestras*

Los muestreos se realizaron durante bajamar en marzo de 2021. Se muestrearon 7 localidades (Figura 4). En cada localidad, se muestrearon 10 plantas de la especie exótica invasora *Spartina densiflora* y 10 muestras de sedimentos (entre 0-10 cm de profundidad), cada una junto a una de las plantas muestreadas. Siempre se tomaron hojas adultas senescentes de tallos adultos, pues eran las que más tiempo habían estado acumulando contaminantes. Las muestras de sedimentos se guardaron en botes de plástico cerrados a rosca y las muestras de hojas en bolsas de plástico con cierre zip. Las muestras de hojas y sedimentos fueron secadas a 60 °C en una estufa de aire forzado, hasta peso seco constante y, finalmente, trituradas.



**Figura 4.** Localizaciones muestreadas. 1.- junto a Balsas Fosfoyesos – 37°13'58'' N, 6°55'17'' W; 2.- Orilla Izquierda Tinto - 37°13'39'' N, 6°54'43'' W; 3.- Canal Padre Santo Sur - 37°10'35'' N, 6°55'46'' W; 4.- Polo Químico - 37°13'52'' N, 6°57'11'' W; 5.- Lavadero de

Mineral - 37°16'43'' N, 6°59'10'' W; 6.- Puente Río Piedras - 37°17'03'' N, 7°10'33'' W; 7.- Puente Tinto (San Juan del Puerto) - 37°18'39'' N, 6°49'18'' W.

### *Análisis de elementos químicos*

Se realizaron análisis de sedimentos y hojas de *S. densiflora* con el método de análisis para elementos traza (ICP-MS) y para elementos mayoritarios (ICP-OES). Estos métodos se utilizan para calcular la concentración de cada elemento en la muestra (en mg kg<sup>-1</sup> o ppm). El plasma de acoplamiento inductivo (ICP) es una fuente de ionización. El ICP-MS es la espectrometría de masas con plasma acoplado inducido. Técnica de análisis inorgánico elemental e isotópico capaz de determinar y cuantificar la mayoría de los elementos de la tabla periódica en un rango lineal de 6 órdenes de magnitud. El ICP junto a un espectrofotómetro de emisión óptico (OES) constituye el equipo de ICP-OES. En esta técnica, la introducción continua de la muestra líquida y un sistema de nebulización forma un aerosol que es transportado en Argón a la antorcha del plasma, acoplado inductivamente por radio frecuencia. En el plasma, debido las altas temperaturas generadas, los analitos son atomizados e ionizados generándose espectros de emisión atómicos con líneas características para cada elemento. Los espectros son dispersados por una red de difracción y un detector sensible a la luz mide las intensidades de las líneas. Esta información es procesada por un sistema informático. Se determinó que ambos métodos no son significativamente comparables, debido a los diferentes límites de detección y rangos de trabajo de cada equipo. Con el ICP-MS se pueden analizar muestras con menores concentraciones del analito y para concentraciones mayores el ICP-OES tiene mejor respuesta. Esto hace que el empleo de ambos métodos pueda aplicarse a rangos de concentración diferentes.

Las muestras pasaron por un sistema de digestión por microondas (Ultrawave de Milestone; método: “Método General de digestión con HNO<sub>3</sub> a 220). El resultado de la digestión se recuperó en 50mL en el caso de las muestras de suelos, y en 25mL para las hojas. En cada ciclo de digestión se dispusieron 5 muestras por duplicado, se incluyeron, además, blancos de digestión y un material de referencia por duplicado. El material de referencia para sedimentos fue “EnviroMAT SS-1 Soil Standard” y el de hojas “ERM-CD281 Rye Grass”. En algunas ocasiones, se juntaron dos muestras de hojas para obtener suficiente material para análisis.

Análisis en ICP-OES: Se determinaron un total de 11 elementos por espectroscopia de emisión atómica por plasma acoplado inductivamente (ICP-OES). Se usó un equipo ICP-OES Agilent 5110, con un espectrómetro que opera entre 160 – 900 nm con calibración externa y

periódica, con patrones preparados en un rango de calibración entre 0.1-50 ppm, 0.1-100 ppm y 0.1-500 ppm, según el elemento. Los elementos determinados por ICP-OES fueron: calcio (Ca), cobre (Cu), hierro (Fe), Mg, manganeso (Mn), fósforo (P), plomo (Pb), azufre (S), titanio (Ti), vanadio (V) y zinc (Zn). El límite de cuantificación fue de 0.1 ppm para todos ellos, lo que determina el límite de cuantificación en las muestras que será de 50 mg kg<sup>-1</sup> para sedimentos y 25 mg kg<sup>-1</sup> para hojas.

Análisis en ICP-MS: Se determinaron un total de 55 elementos: Li, Be, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Pd, Cd, In, Sn, Sb, Te, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Re, Ir, Pt, Tl, Pb, Bi, Th, U, por espectrometría masas por plasma acoplado inductivamente ICPMS en un equipo ICP-MS (Agilent 7700 con autosampler SPS4 y celda de colisión modo He). Se realizó una calibración externa diaria utilizando Rh como patrón interno. El rango de calibración fue de 0.5 ppb a 250 ppb para todos los elementos, y el límite de cuantificación de 1.2 mg kg<sup>-1</sup> para las muestras de sedimentos y de 0.6 mg kg<sup>-1</sup> en el caso de las hojas. El dato de Relative Standard Deviation (%) entre las medidas repetidas de cada muestra fue inferior al 5% en la mayoría de muestras de sedimentos, observándose desviaciones superiores en algunas muestras de hojas.

### *Análisis estadísticos*

Los análisis estadísticos se realizaron con el software SPSS versión 15.0. Las desviaciones respecto a la media aritmética se calcularon como error estándar (ES). Para todos los análisis se consideró una probabilidad (P) menor de 0.05 para resultados significativos. La distribución normal de las series de datos se analizó mediante el test de Kolmogorov-Smirnov. La homogeneidad de varianza se analizó mediante el test de Levene. Cuando una serie de datos fue normal y presentaba homogeneidad de varianza, se comparó entre localidades (cada una con 10 puntos de muestreo) mediante una ANOVA de una sola vía, con los tests de Tukey o Tukey-b como análisis *post hoc*. Cuando no se cumplía la normalidad y/o la homogeneidad de varianzas, se aplicó un el test de Kruskal-Wallis, con el test de U de Mann-Whitney como análisis *post hoc*. Las relaciones entre las concentraciones de elementos químicos en sedimentos y las hojas de *S. densiflora* se exploraron mediante correlaciones (coeficiente de Pearson (r) para series de datos normales y coeficiente de Spearman (ρ) para series sin distribución normal).

Las asociaciones de los elementos químicos analizados se exploraron mediante análisis de componentes principales (PCA). Se realizaron dos PCA, uno para con todos los elementos

químicos analizados en los sedimentos y otro para los 15 elementos presentes en más muestras de hojas de *S. densiflora*. Las relaciones entre sedimentos y hojas se exploraron correlacionando (coeficiente de Pearson) los valores de cada componente principal de sedimentos para cada punto de muestreo con cada valor de PCA para las hojas en esos mismos puntos de muestreo.

## Resultados

### *Niveles de contaminación en sedimentos*

Los elementos químicos más abundantes en los sedimentos del estuario de los ríos Tinto y Odiel que mostraron mayores concentraciones en los sedimentos asociados a las balsas de fosfoyesos fueron el cobre (Cu), magnesio (Mg), fósforo (P), plomo (Pb), titanio (Ti), vanadio (V) y zinc (Zn) (Tabla 1, test de Tukey o U-test,  $P < 0.05$ ; Figura 5). Sin embargo, las mayores concentraciones de hierro (Fe) y azufre (S) se asociaron, especialmente, con el antiguo lavadero de mineral de Corrales y con la zona norte del estuario del Río Tinto. Además, las concentraciones de calcio (Ca) fueron mayores en las zonas más próximas al Océano Atlántico (Tabla 1, test de Tukey o U-test,  $P < 0.05$ ; Figura 5).

Los análisis de Nb, Ru, Pd, Te, Tm, Lu, Hf, Ta, W, Re, Ir y Pt estuvieron siempre por debajo del umbral de detección del sistema de medida. Por otro lado, las concentraciones de cadmio (Cd), terbio (Tb) y talio (Tl) estuvieron por debajo del límite de detección en casi todas las muestras, excepto en aquellas recogidas junto a las balsas de fosfoyesos y en la orilla izquierda del Río Tinto frente a las balsas. Además, el indio (In), el europio (Eu) y las tierras raras holmio (Ho) e iterbio (Yb) estuvieron asociados, principalmente, a las balsas de fosfoyesos y al antiguo lavadero de mineral de Corrales. El Berilio (Be) fue registrado por encima del límite de detección, principalmente, en el Río Piedras y frente a las balsas de fosfoyesos (Tabla 1).

Los elementos químicos menos abundantes en los sedimentos del estuario de los ríos Tinto y Odiel que mostraron mayores concentraciones, especialmente, en los sedimentos asociadas a las balsas de fosfoyesos fueron litio (Li), cromo (Cr), estroncio (Sr), itrio (Y), estaño (Sn) (también con concentraciones relativamente altas junto al Polo Químico) y bario (Ba) (Tabla 1, test de Tukey o U-test,  $P < 0.05$ ; Figura 6).

Se registraron altas concentraciones relativas en los sedimentos junto a las balsas de fosfoyesos y al norte del estuario del Río Piedras para el escandio (Sc), galio (Ga), rubidio (Rb), zirconio (Zr), cesio (Cs), lantano (La) y torio (Th). Cerio (Ce) y praseodimio (Pr) registraron altas concentraciones relativas junto a las balsas de fosfoyesos, el antiguo lavadero de mineral de Corrales y al norte del estuario del Río Piedras. Además, selenio (Se), níquel (Ni), neodimio

(Nd), samario (Sm), gadolinio (Gd), disprosio (Dy) y uranio (U) registraron altas concentraciones relativas junto a las balsas de fosfoyesos y junto al antiguo lavadero de mineral de Corrales. Por otro lado, las mayores concentraciones de cobalto (Co) y molibdeno (Mo) se registraron, especialmente, en el antiguo lavadero de mineral de Corrales (Tabla 1, test de Tukey o U-test,  $P < 0.05$ ; Figura 6).

El análisis de componentes principales (PCA) para los sedimentos extrajo 6 componentes que explicaban el 89.3% de la varianza total. El primer componente (PC1) explicó el 51.3% de la varianza total y se asoció positivamente con 28 elementos, entre los que destacaron el cobre (Cu), magnesio (Mg), fósforo (P), plomo (Pb), titanio (Ti), vanadio (V), zinc (Zn), litio (Li), cromo (Cr), estroncio (Sr), itrio (Y) y bario (Ba) (Tabla 2). Estos elementos estuvieron asociados a los sedimentos estuarinos próximos a las balsas de fosfoyesos.

El PC2 explicó el 16.2% de la varianza total y se asoció positivamente con el cobalto (Co) y negativamente con rubidio (Rb), zirconio (Zr) y cesio (Cs) (Tabla 2). Estos tres últimos elementos registraron sus mayores concentraciones relativas en los sedimentos junto a las balsas de fosfoyesos y al norte del estuario del Río Piedras.

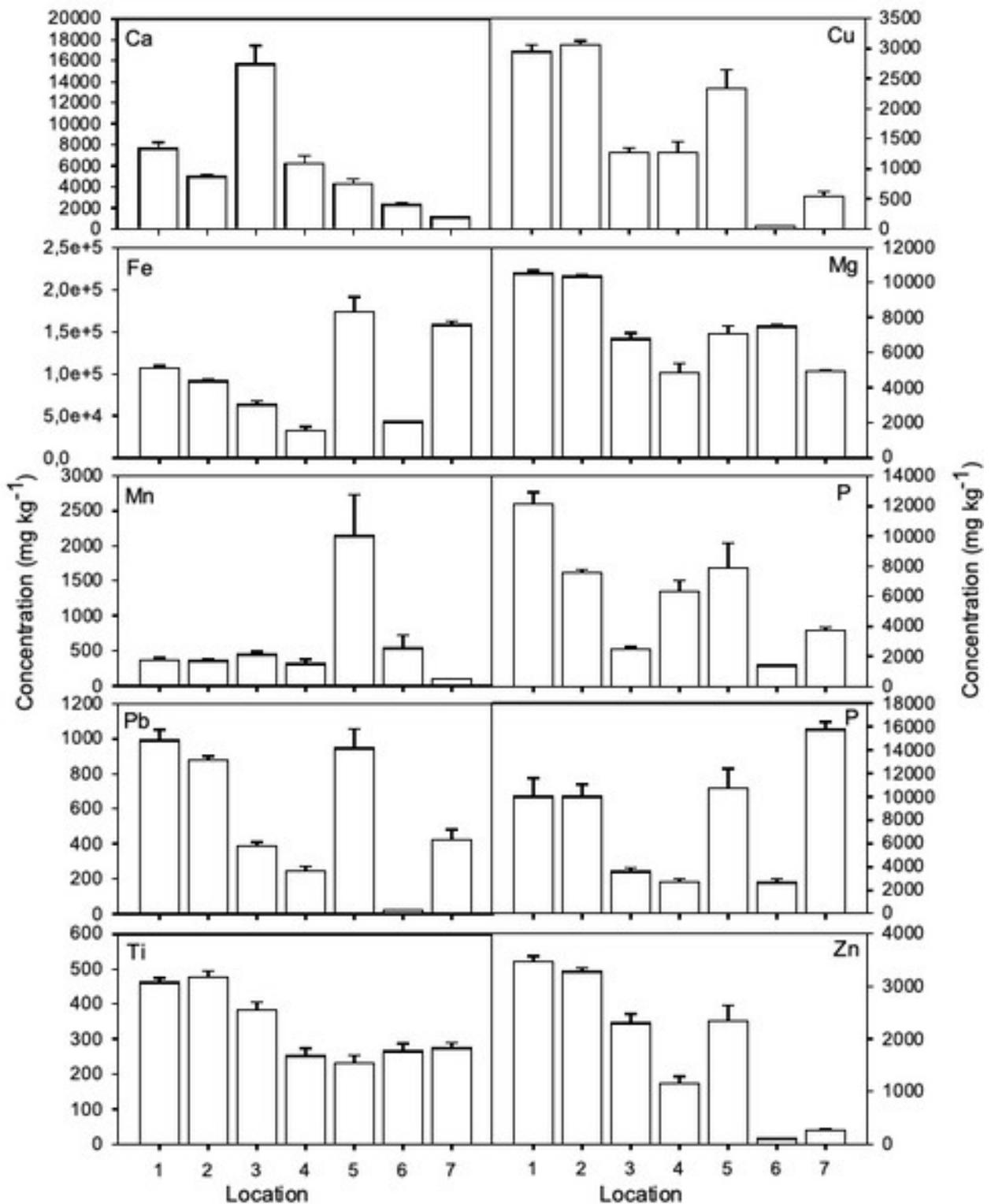
El PC3 explicó el 8.0% de la varianza total y se asoció positivamente con azufre (S), hierro (Fe) y molibdeno (Mo), y negativamente con calcio (Ca) (Tabla 2). Estos elementos coincidían, fundamentalmente, con los sedimentos del antiguo lavadero de mineral de Corrales. El PC4 explicó el 7.6% de la varianza total y se asoció positivamente con el estaño (Sn) (Tabla 2). El estaño (Sn) estuvo asociado a las balsas de fosfoyesos y al Polo Químico de Huelva.

**Tabla 1.** Comparaciones estadísticas (ANOVA o test de Kruskal-Wallis) entre diferentes puntos de muestreo para los elementos químicos registrados en sedimentos. df, grados de libertad. Las diferencias significativas están marcadas en negrita.

<b>Elemento químico</b>	<b>Comparación entre localidades</b>
Ca	$\chi^2 = 59.266, df = 6, p < 0.0001$
Cu	$\chi^2 = 58.212, df = 6, p < 0.0001$
Fe	$\chi^2 = 61.950, df = 6, p < 0.0001$
Mg	$\chi^2 = 54.279, df = 6, p < 0.0001$
Mn	$\chi^2 = 31.659, df = 6, p < 0.0001$
P	$\chi^2 = 54.371, df = 6, p < 0.0001$
Pb	$\chi^2 = 59.566, df = 6, p < 0.0001$
S	$\chi^2 = 54.232, df = 6, p < 0.0001$
Ti	$F_{6,69} = 28.446, p < 0.0001$
V	$\chi^2 = 54.460, df = 6, p < 0.0001$
Zn	$\chi^2 = 60.880, df = 6, p < 0.0001$
Li	$\chi^2 = 50.597, df = 6, p < 0.0001$
Sc	$\chi^2 = 55.298, df = 6, p < 0.0001$

Cr	$\chi^2 = 54.296, df = 6, p < 0.0001$
Co	$\chi^2 = 45.195, df = 6, p < 0.0001$
Ni	$\chi^2 = 46.386, df = 6, p < 0.0001$
Ga	$\chi^2 = 57.233, df = 6, p < 0.0001$
Se	$\chi^2 = 54.922, df = 6, p < 0.0001$
Rb	$\chi^2 = 59.263, df = 6, p < 0.0001$
Sr	$\chi^2 = 60.089, df = 6, p < 0.0001$
Y	$\chi^2 = 57.054, df = 6, p < 0.0001$
Zr	$\chi^2 = 57.628, df = 6, p < 0.0001$
Mo	$\chi^2 = 45.827, df = 6, p < 0.0001$
Sn	$\chi^2 = 47.203, df = 6, p < 0.0001$
Sb	$F_{3,31} = 1.159, p = 0.343$
Cs	$\chi^2 = 42.503, df = 6, p < 0.0001$
Ba	$\chi^2 = 45.235, df = 6, p < 0.0001$
La	$\chi^2 = 50.820, df = 6, p < 0.0001$
Ce	$\chi^2 = 46.138, df = 6, p < 0.0001$
Pr	$\chi^2 = 53.637, df = 6, p < 0.0001$
Nd	$\chi^2 = 49.119, df = 6, p < 0.0001$
Sm	$\chi^2 = 51.135, df = 6, p < 0.0001$
Gd	$\chi^2 = 53.664, df = 6, p < 0.0001$
Dy	$\chi^2 = 55.740, df = 6, p < 0.0001$
Er	$\chi^2 = 37.812, df = 6, p < 0.0001$
Bi	$F_{5,59} = 18.685, p < 0.0001$
Th	$\chi^2 = 57.240, df = 6, p < 0.0001$
U	$\chi^2 = 60.405, df = 6, p < 0.0001$

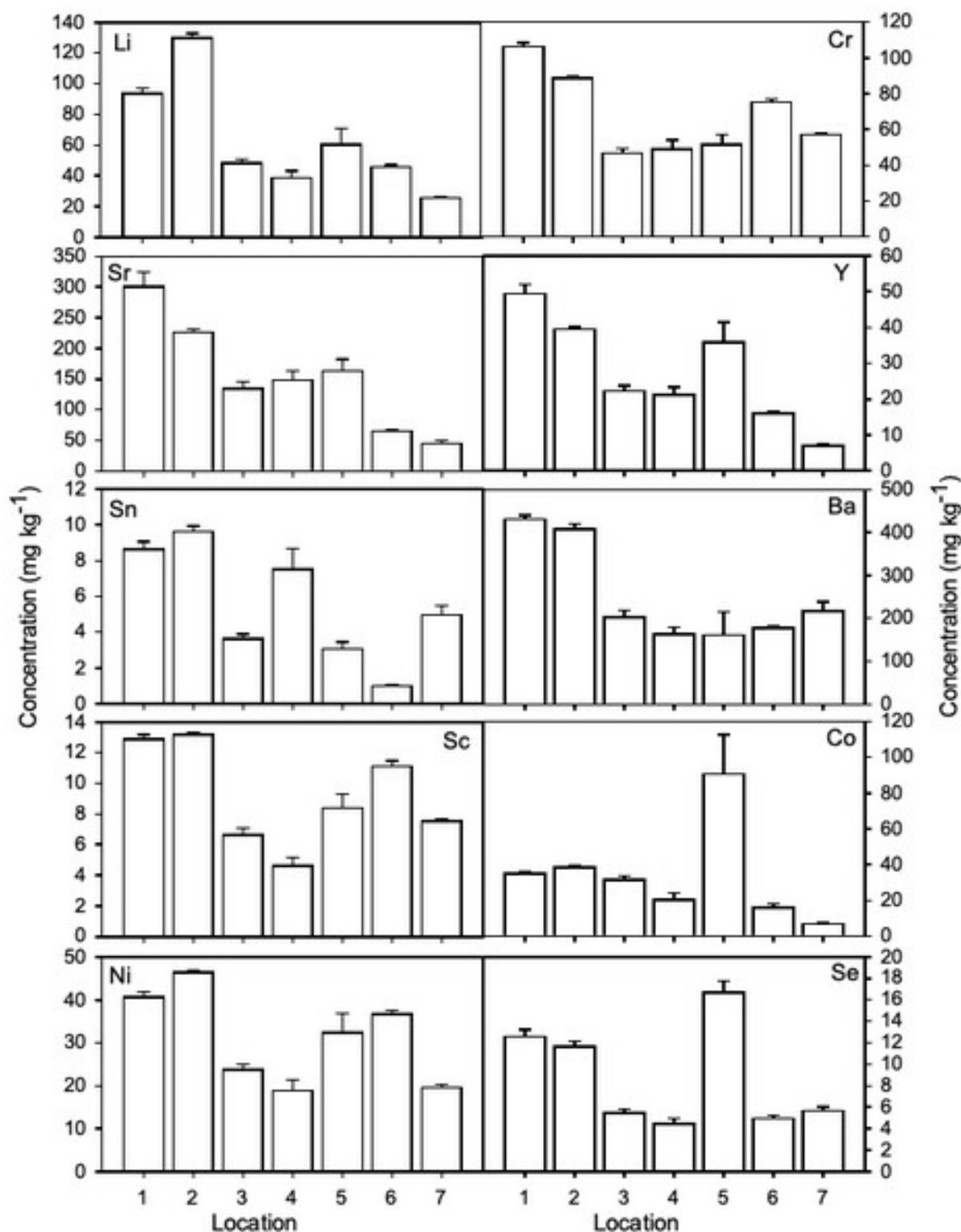
---



**Figura 5.** Concentraciones ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) de los elementos químicos más abundantes medidos en sedimentos de marismas costeras en los estuarios de los ríos Tinto, Odiel y Piedras. Localizaciones: 1, borde de balsa de fosfoyesos; 2, Orilla izquierda del Río Tinto frente a las balsas de fosfoyesos; 3, Sur del Canal del Padre Santo; 4, Polo Químico de Huelva; 5, Antiguo lavadero de mineral de Corrales; 6, Norte del estuario del Río Piedras; 7, Norte del estuario del Río Tinto.

**Tabla 2.** Análisis de componente principales (PCA) para los elementos químicos presentes en los sedimentos analizados. Los coeficientes mayores o iguales a 0.600 están marcados en negrita.

	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5	PC6
<b>Varianza explicada (%)</b>	51.3	16.2	7.9	7.6	3.5	2.8
<b>Pr</b>	<b>0.928</b>	0.059	-0.157	-0.275	-0.052	0.037
<b>Dy</b>	<b>0.926</b>	0.320	-0.071	-0.108	-0.064	0.033
<b>Y</b>	<b>0.925</b>	0.253	-0.157	0.122	-0.133	0.000
<b>La</b>	<b>0.917</b>	-0.189	-0.265	-0.101	-0.085	-0.041
<b>Gd</b>	<b>0.914</b>	0.272	-0.130	-0.216	-0.064	0.020
<b>V</b>	<b>0.895</b>	-0.242	0.157	-0.181	0.090	-0.127
<b>Nd</b>	<b>0.892</b>	0.195	-0.218	-0.263	-0.041	0.003
<b>Ce</b>	<b>0.891</b>	-0.004	-0.237	-0.329	-0.040	0.003
<b>Sm</b>	<b>0.883</b>	0.280	-0.160	-0.255	-0.029	0.017
<b>Ni</b>	<b>0.868</b>	-0.246	-0.073	-0.159	0.250	0.036
<b>Sc</b>	<b>0.865</b>	-0.406	0.178	-0.149	0.081	-0.027
<b>Li</b>	<b>0.863</b>	-0.092	-0.065	0.209	0.195	0.100
<b>Mg</b>	<b>0.862</b>	-0.229	0.035	0.191	0.277	-0.053
<b>Cu</b>	<b>0.833</b>	0.364	-0.026	0.313	0.059	0.070
<b>Bi</b>	<b>0.829</b>	-0.230	0.181	0.141	-0.120	-0.015
<b>Cr</b>	<b>0.827</b>	-0.438	0.161	0.114	-0.096	-0.063
<b>Sr</b>	<b>0.784</b>	0.201	-0.142	0.448	-0.059	-0.018
<b>Ba</b>	<b>0.775</b>	-0.231	0.120	0.408	-0.053	-0.033
<b>Se</b>	<b>0.769</b>	0.522	0.248	-0.144	0.027	0.020
<b>Pb</b>	<b>0.760</b>	0.460	0.266	0.205	-0.090	-0.001
<b>P</b>	<b>0.750</b>	0.340	0.058	0.208	-0.421	0.030
<b>Zn</b>	<b>0.735</b>	0.305	-0.135	0.434	0.271	-0.042
<b>Ga</b>	<b>0.718</b>	-0.608	0.169	-0.260	0.100	-0.045
<b>U</b>	<b>0.695</b>	0.555	0.164	-0.108	-0.168	0.004
<b>Er</b>	<b>0.688</b>	0.364	0.169	0.021	-0.394	0.125
<b>Ti</b>	<b>0.665</b>	-0.280	-0.109	0.492	0.239	-0.117
<b>Th</b>	<b>0.624</b>	<b>-0.624</b>	0.226	-0.311	0.054	-0.089
<b>Rb</b>	0.506	<b>-0.811</b>	0.041	-0.223	0.091	-0.076
<b>Zr</b>	0.577	<b>-0.759</b>	0.104	-0.008	0.012	-0.093
<b>Cs</b>	0.257	<b>-0.662</b>	0.226	-0.120	-0.219	0.303
<b>Co</b>	0.495	<b>0.611</b>	-0.185	-0.368	0.238	-0.010
<b>Mn</b>	0.304	0.562	-0.154	-0.527	0.229	-0.013
<b>S</b>	0.071	0.164	<b>0.864</b>	0.204	0.116	-0.080
<b>Fe</b>	0.108	0.496	<b>0.789</b>	-0.112	0.156	-0.099
<b>Ca</b>	0.069	0.217	<b>-0.619</b>	0.415	0.257	-0.345
<b>Mo</b>	-0.140	0.520	<b>0.618</b>	-0.063	0.359	-0.027
<b>Sn</b>	0.425	-0.140	0.124	<b>0.638</b>	-0.043	0.219
<b>Sb</b>	0.099	-0.042	-0.121	0.054	0.379	<b>0.817</b>



**Figura 6.** Concentraciones ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) de diferentes elementos químicos medidos en sedimentos de marismas costeras en los estuarios de los ríos Tinto, Odiel y Piedras. Localizaciones: 1, borde de balsa de fosfoyesos; 2, Orilla izquierda del Río Tinto frente a las balsas de fosfoyesos; 3, Sur del Canal del Padre Santo; 4, Polo Químico de Huelva; 5, Antiguo lavadero de mineral de Corrales; 6, Norte del estuario del Río Piedras; 7, Norte del estuario del Río Tinto.

### *Niveles de contaminación en hojas de Spartina densiflora*

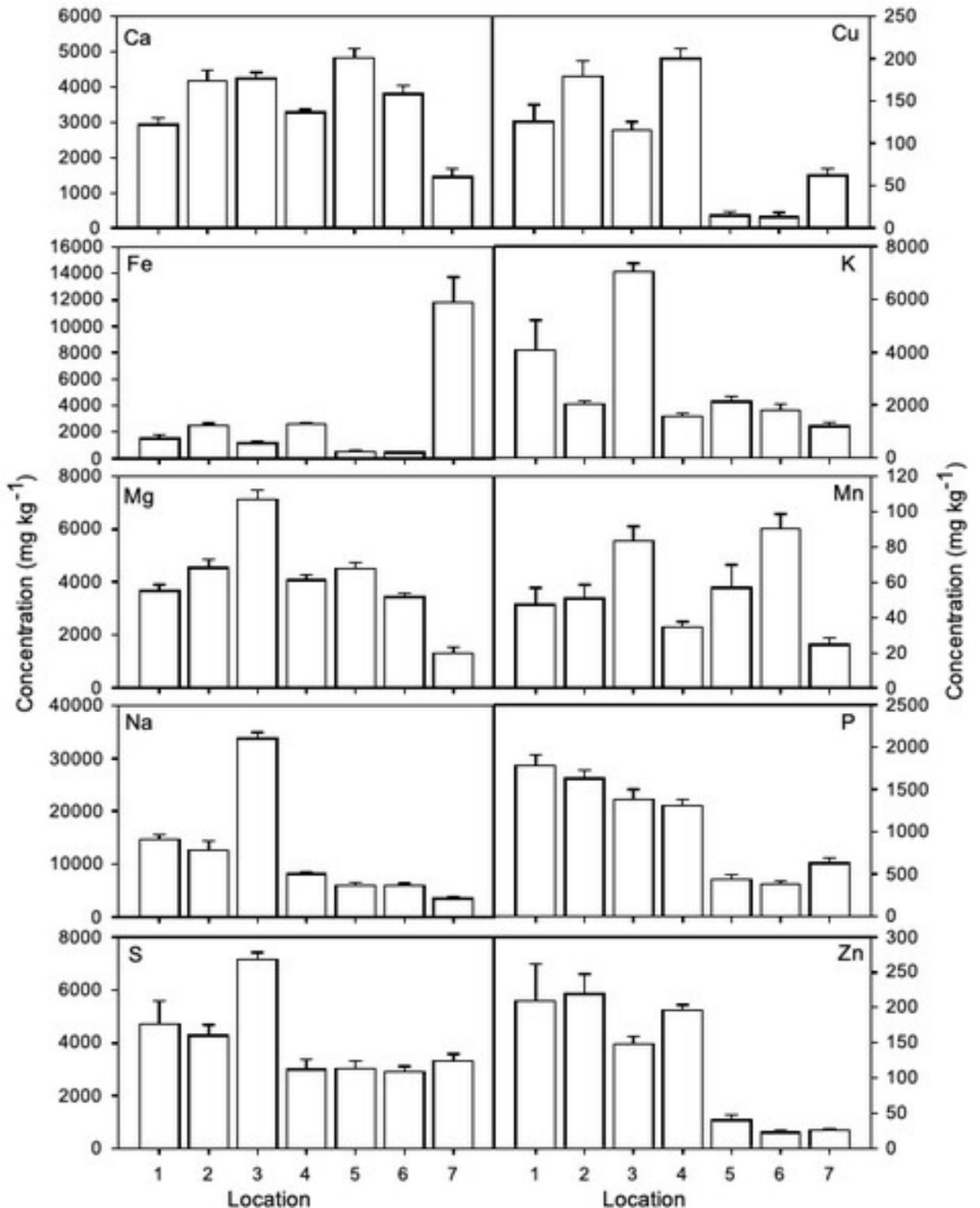
Todos los elementos analizados mostraron diferencias significativas entre las localidades donde se registraron valores sobre el umbral de detección, excepto Cr, Ni, Se, Sm y Dy que no mostraron diferencias significativas (Tabla 3).

Los análisis de Be, Sc, Nb, Ru, Pd, Cd, In, Te, Cs, Eu, Tb, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Re, Ir, Pt, Tl y Th estuvieron casi siempre por debajo del umbral de detección del sistema de medida. Por otro lado, las concentraciones de uranio (U) estuvieron por debajo del límite de detección en casi todas las muestras, excepto en aquellas recogidas junto a las balsas de fosfoyesos, en la orilla izquierda del Río Tinto frente a las balsas y en el Polo Químico de Huelva. Además, galio (Ga), selenio (Se), estaño (Sn), praseodimio (Pr), samario (Sm), gadolinio (Gd) y disprosio (Dy) aparecieron, principalmente, en las hojas de *S. densiflora* de aquellas plantas creciendo frente a las balsas de fosfoyesos y junto al Polo Químico. Además, el bismuto (Bi) se registró asociado a estas dos localizaciones y al sur del Canal del Padre Santo.

Las plantas de *S. densiflora* que colonizaban las zonas cercanas a las balsas de fosfoyesos acumularon más fósforo (P) que las que crecían en el resto de localizaciones muestreadas. Por otro lado, las plantas que crecían junto al Polo Químico acumularon más bario (Ba) y titanio (Ti) que en el resto de localidades. Las menores concentraciones de plomo (Pb) fueron registradas en las plantas que crecían al norte del estuario del Río Piedras y junto al antiguo lavadero de mineral de Corrales. Las mayores concentraciones de magnesio (Mg) se acumularon en las plantas localizadas al sur del Canal del Padre Santo y las menores al norte del estuario del Río Tinto. Las plantas que acumularon más cobre (Cu) se localizaban junto a las balsas de fosfoyesos, el Polo Químico y al sur del Canal del Padre Santo (Tabla 3, test de Tukey o U-test,  $P < 0.05$ ; Figura 7).

**Tabla 3.** Comparaciones estadísticas (ANOVA o test de Kruskal-Wallis) entre diferentes puntos de muestreo para los elementos químicos registrados en hojas de *Spartina densiflora*. df, grados de libertad. Las diferencias significativas están marcadas en negrita.

<b>Elemento químico</b>	<b>Comparación entre localidades</b>
Ca	<b><math>F_{6,49} = 24.514, P &lt; 0.0001</math></b>
Cu	<b><math>\chi^2 = 42.946, df = 6, p &lt; 0.0001</math></b>
Fe	<b><math>\chi^2 = 44.222, df = 6, p &lt; 0.0001</math></b>
K	<b><math>\chi^2 = 30.505, df = 6, p &lt; 0.0001</math></b>
Mg	<b><math>F_{6,49} = 48.656, P &lt; 0.0001</math></b>
Mn	<b><math>\chi^2 = 27.765, df = 6, p &lt; 0.0001</math></b>
Na	<b><math>\chi^2 = 39.668, df = 6, p &lt; 0.0001</math></b>
P	<b><math>F_{6,49} = 67.987, P &lt; 0.0001</math></b>
Pb	<b><math>\chi^2 = 37.083, df = 6, p &lt; 0.0001</math></b>
S	<b><math>\chi^2 = 22.347, df = 6, p = 0.001</math></b>
Ti	<b><math>F_{6,49} = 44.466, P &lt; 0.0001</math></b>
V	<b><math>F_{5,36} = 11.924, P &lt; 0.0001</math></b>
Zn	<b><math>\chi^2 = 16.976, df = 6, p = 0.009</math></b>
Li	<b><math>F_{5,30} = 33.884, P &lt; 0.0001</math></b>
As	<b><math>F_{5,38} = 2.853, P &lt; 0.05</math></b>
Cr	$F_{6,39} = 2.250, P = 0.063$
Co	<b><math>F_{3,19} = 7.255, P &lt; 0.005</math></b>
Ni	$\chi^2 = 7.528, df = 5, p = 0.184$
Ga	<b><math>F_{4,14} = 19.820, P &lt; 0.0001</math></b>
Se	$F_{4,17} = 2.631, P = 0.823$
Rb	<b><math>F_{6,42} = 20.904, P &lt; 0.0001</math></b>
Sr	<b><math>\chi^2 = 34.996, df = 6, p &lt; 0.0001</math></b>
Y	<b><math>F_{3,19} = 22.773, P &lt; 0.0001</math></b>
Zr	<b><math>\chi^2 = 16.641, df = 4, p = 0.002</math></b>
Mo	<b><math>\chi^2 = 18.088, df = 6, p = 0.006</math></b>
Sn	<b><math>F_{4,14} = 16.128, P &lt; 0.0001</math></b>
Sb	<b><math>\chi^2 = 17.662, df = 6, p = 0.007</math></b>
Ba	<b><math>\chi^2 = 41.387, df = 6, p &lt; 0.0001</math></b>
La	<b><math>F_{4,21} = 35.889, P &lt; 0.0001</math></b>
Ce	<b><math>F_{5,30} = 31.069, P &lt; 0.0001</math></b>
Pr	<b><math>F_{3,12} = 8.774, P &lt; 0.0001</math></b>
Nd	<b><math>F_{4,21} = 29.505, P &lt; 0.0001</math></b>
Sm	$\chi^2 = 3.914, df = 3, p = 0.271$
Gd	<b><math>F_{3,13} = 7.518, P &lt; 0.01</math></b>
Dy	$F_{2,10} = 0.614, P = 0.565$
Bi	<b><math>\chi^2 = 14.541, df = 4, p = 0.006</math></b>
U	<b><math>\chi^2 = 9.980, df = 2, p = 0.007</math></b>



**Figura 7.** Concentraciones ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) de los elementos químicos más abundantes en hojas de *Spartina densiflora* creciendo en marismas costeras en los estuarios de los ríos Tinto, Odiel y Piedras. Localizaciones: 1, borde de balsa de fosfoyesos; 2, Orilla izquierda del Río Tinto frente a las balsas de fosfoyesos; 3, Sur del Canal del Padre Santo; 4, Polo Químico de Huelva; 5, Antiguo lavadero de mineral de Corrales; 6, Norte del estuario del Río Piedras; 7, Norte del estuario del Río Tinto.

Por otro lado, litio (Li), cobalto (Co), zirconio (Zr), molibdeno (Mo), antimonio (Sb), lantano (La), cerio (Ce) y neodimio (Nd) no se acumularon significativamente, o lo hicieron en muy pocas muestras, en las hojas de las plantas de *S. densiflora* que colonizaban las localizaciones situadas más aguas arriba, es decir, al norte del estuario del río Piedras y Tinto, y el antiguo lavadero de mineral de Corrales. Además, no se registró arsénico (As) en las hojas de *S. densiflora* al norte del estuario del Río Piedras, pero sí se acumuló en las muestras procedentes del estuario compartido de los ríos Tinto y Odiel.

El análisis de componentes principales (PCA) de las concentraciones de 15 elementos químicos en las hojas de *S. densiflora* definió 4 componentes principales que explicaron el 85.9% de la varianza total. El PC1 explicó el 36.8% de la varianza total y se correlacionó positivamente con las concentraciones de sodio (Na), rubidio (Rb), fósforo (P), magnesio (Mg), estroncio (Sr), azufre (S), cobre (Cu) y potasio (K) (Tabla 4). Las mayores concentraciones de estos 8 elementos químicos se localizaban junto a las balsas de fosfoyesos, el Polo Químico y al sur del Canal del Padre Santo (Figura 7).

El PC2 explicaba el 31.2% de la varianza total y se correlacionaba positivamente con las concentraciones de plomo (Pb), hierro (Fe), bario (Ba) y titanio (Ti), y negativamente con las de calcio (Ca) y manganeso (Mn). Esta asociación de metales correspondía, principalmente, a las plantas que crecían junto al Polo Químico de Huelva. El PC3 explicó el 11.1% de la varianza y el PC4 el 6.9%, estando asociado positivamente a las concentraciones de zinc (Zn) que alcanzaron su máximo junto a las balsas de fosfoyesos y en el Polo Químico (Tabla 4).

**Tabla 4.** Análisis de componente principales (PCA) para los elementos químicos presentes en las hojas adultas de *Spartina densiflora*. Los coeficientes mayores o iguales a 0.600 están marcados en negrita.

	PC1	PC2	PC3	PC4
<b>Varianza explicada (%)</b>	36.8	31.2	11.1	6.9
Na	<b>0.844</b>	-0.261	-0.356	0.089
Rb	<b>0.830</b>	0.373	0.166	-0.080
P	<b>0.779</b>	0.279	-0.100	-0.092
Mg	<b>0.751</b>	-0.550	0.124	-0.097
Sr	<b>0.745</b>	-0.511	0.348	0.050
S	<b>0.730</b>	-0.082	-0.594	0.058
Cu	<b>0.718</b>	0.562	0.237	0.121
K	<b>0.685</b>	-0.337	-0.564	0.040
Pb	0.314	<b>0.833</b>	-0.170	0.212
Fe	-0.297	<b>0.764</b>	-0.362	0.152

Ba	0.300	<b>0.756</b>	0.418	0.114
Ca	0.384	<b>-0.725</b>	0.417	-0.064
Ti	0.546	<b>0.689</b>	0.332	0.214
Mn	0.146	<b>-0.665</b>	0.115	0.489
Zn	-0.359	-0.316	0.001	<b>0.778</b>

### *Relación entre elementos en sedimentos y hojas*

El PC1 de sedimentos se correlacionó positivamente con el PC1 de las hojas. Ambos componentes estaban asociados positivamente a concentraciones de fósforo (P), magnesio (Mg), estroncio (Sr) y cobre (Cu), frecuentes junto a las balsas de fosfoyesos. Además, el PC1 de sedimentos se correlacionó negativamente con el PC2 de las hojas, apuntando a unas huellas diferentes de elementos químicos en los sedimentos de las proximidades de las balsas de fosfoyesos en comparación con las plantas que crecían junto al Polo Químico de Huelva (Tabla 5).

Por otro lado, el PC2 de sedimentos se correlacionó negativamente con el PC4 de hojas (Tabla 5), que estuvo asociado positivamente a las concentraciones de zinc (Zn). Además, el PC3 de sedimentos se correlacionó positivamente con el PC2 de hojas (Tabla 5), compartiendo ambos componentes principales su asociación positiva con hierro (Fe) y negativa con calcio (Ca). El PC4 de sedimentos se correlacionó positivamente con el PC1 y PC2 de hojas (Tabla 5), en relación a la presencia de estaño (Sn) estuvo asociado a las balsas de fosfoyesos y al Polo Químico de Huelva.

**Tabla 5.** Correlaciones (coeficientes de Pearson) entre los componentes principales (PCA) de sedimentos (Sed) y hojas adultas (Leaf) de *Spartina densiflora*. Las correlaciones significativas están marcadas en negrita.

		PC3_Lea			
		PC1_Leaf	PC2_Leaf	f	PC4_Leaf
<b>PC1_Se</b>	Correlación de Pearson	<b>0.306</b>	<b>-0.357</b>	0.079	-0.025
	Sig. (bilateral)	<b>0.031</b>	<b>0.011</b>	0.586	0.862
	N	<b>50</b>	<b>50</b>	50	50
<b>PC2_Se</b>	Correlación de Pearson	0.058	-0.123	0.048	<b>-0.368</b>
	Sig. (bilateral)	0.691	0.396	0.739	<b>0.009</b>
	N	50	50	50	<b>50</b>
<b>PC3_Se</b>	Correlación de Pearson	<b>-0.602</b>	<b>0.303</b>	-0.269	-0.216
	Sig. (bilateral)	<b>0.000</b>	<b>0.032</b>	0.059	0.132

	N	<b>50</b>	<b>50</b>	50	50
<b>PC4_Se</b>	Correlación de				
	Pearson	<b>0.526</b>	<b>0.567</b>	-0.131	-0.105
	Sig. (bilateral)	<b>0.000</b>	<b>0.000</b>	0.365	0.468
	N	<b>50</b>	<b>50</b>	50	50
<b>PC5_Se</b>	Correlación de				
	Pearson	0.141	<b>-0.302</b>	-0.111	-0.145
	Sig. (bilateral)	0.329	<b>0.033</b>	0.442	0.316
	N	50	<b>50</b>	50	50
<b>PC6_Se</b>	Correlación de				
	Pearson	0.000	0.206	<b>0.366</b>	-0.100
	Sig. (bilateral)	0.999	0.152	<b>0.009</b>	0.491
	N	50	50	<b>50</b>	50

## Discusión y conclusiones

Nuestros resultados muestran claramente que las balsas de fosfoyesos son una fuente de elementos contaminantes que se acumulan en los sedimentos estuarinos. Así, la huella de contaminación que caracteriza a los sedimentos adyacentes a las balsas de fosfoyesos frente a otras zonas estuarinas se conforma de concentraciones relativamente elevadas de 16 elementos químicos: cobre (Cu), magnesio (Mg), fósforo (P), plomo (Pb), titanio (Ti), vanadio (V), zinc (Zn), cadmio (Cd), terbio (Tb), talio (Tl), litio (Li), cromo (Cr), estroncio (Sr), itrio (Y), estaño (Sn) y bario (Ba). Además, las concentraciones de elementos químicos registradas en los sedimentos asociados a las balsas de fosfoyesos fueron mucho más elevadas que los valores medios de concentración de la corteza terrestre (Rudnick y Gao, 2003), y mayores a los reportados por Sadiq (1992) para sedimentos estuarinos no contaminados, siendo la mayoría de estos elementos varios órdenes de magnitud mayores que estos valores de referencia. Hay que tener en cuenta que ciertos elementos, como el cadmio (Cd), presentan gran afinidad con los halógenos y forman complejos con el cloruro e iones inorgánicos. Por otro lado, el cromo (Cr) y cobre (Cu) están asociados principalmente a la fracción residual del sedimento. Otros elementos, como el magnesio (Mg), presentan una gran reactividad, especialmente en sistemas estuarinos, y una alta capacidad de adsorción de metales (Pauly y Yanez-Arancibia, 1994). Finalmente, elementos esenciales para la vida, como son el zinc (Zn) o fósforo (P), son requeridos son tóxicos a altas concentraciones para los organismos acuáticos.

La huella de elementos contaminantes registrada en los sedimentos estuarinos junto a las balsas de fosfoyesos se reflejó, a su vez, en una huella de elementos que se acumulaban especialmente en las hojas adultas de *S. densiflora* que colonizaba la periferia de dichas balsas y

la orilla izquierda del Río Tinto frente a las balsas. Estas plantas acumulaban más fósforo (P) que las que crecían en el resto de localizaciones muestreadas, y más uranio (U), galio (Ga), selenio (Se), estaño (Sn), praseodimio (Pr), samario (Sm), gadolinio (Gd) y disprosio (Dy) que todas las demás localizaciones excepto el Polo Químico de Huelva.

Una vez identificadas las huellas de contaminación para los sedimentos y plantas de *S. densiflora* que crecían junto a las balsas de fosfoyesos, nuestros resultados han mostrado también que hay relaciones claras entre las concentraciones de elementos químicos en los sedimentos y en las hojas de esta especie halófila. Así, de manera general, conforme mayor fue la concentración de un elemento en los sedimentos estuarinos mayor fue también su concentración en las hojas de *S. densiflora*. Así, aunque la acumulación en hoja dependería de la biodisponibilidad de cada elemento en la solución del suelo (Nieto *et al.*, 2007), y no directamente de su contenido total en los sedimentos que es el parámetro que registramos, mayores concentraciones totales en sedimentos fueron acompañadas de mayores concentraciones en hojas de *S. densiflora*, al menos, para fósforo (P), magnesio (Mg), estroncio (Sr) y cobre (Cu), zinc (Zn), hierro (Fe), calcio (Ca) y estaño (Sn). Se puede generalizar que, en suelos ácidos (oxidantes) bien aireados, varios metales traza (particularmente Al, Fe, Cd y Zn) son fácilmente móviles y están disponibles para las plantas, mientras que los metales están sustancialmente menos disponibles en suelos neutros (reductores) pobremente aireados. o suelos alcalinos (Kabata-Pendias, 2004).

Nuestros resultados muestran que los elementos contaminantes de las balsas de fosfoyesos se acumulan, especialmente, en sedimentos cercanos a dichas balsas, y algunos de ellos son acumulados por, al menos, parte de la vegetación. Es decir, los contaminantes de las balsas de fosfoyesos están entrando en la red trófica estuarina.

### **Nota Aclaratoria**

Una parte sustancial del presente trabajo se integra en el Trabajo Fin de Master de Alejandro Reyes Sánchez, todavía en marcha a fecha de la redacción del presente informe.

### **Bibliografía**

- Bolivar, J.P., García-Tenorio, R. & Vaca, F. (2000). Radioecological study of an estuarine system located in the south of Spain. *Water Research*, 34: 2941-2950.
- Borrego *et al.*, 2002. Geochemical characteristics of heavy metal pollution in surface sediments of the Tinto and Odiel river estuary (southwestern Spain). *ENVIRONMENTAL GEOLOGY* 41 (7) , pp.785-796

- Borrego *et al.*, 2013. 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: 223-232. Doi: 10.5209/rev\_JIGE.2013.v39.n1.41760
- Cambrollé, J, S. Redondo-Gómez, E. Mateos-Naranjo, M.E. Figueroa, 2008. Comparison of the role of two *Spartina* species in terms of phytostabilization and bioaccumulation of metals in the estuarine sediment. *Marine Pollution Bulletin* 56, 2037-2042.
- Cambrollé et al 2011. The role of two *Spartina* species in phytostabilization and bioaccumulation of Co, Cr, and Ni in the Tinto-Odiel estuary (SW Spain). *HYDROBIOLOGIA* 671 (1) , pp.95-103
- Carro et al., 2021. Application of the Comparison of Multibeam Echo-Sound Records to the Study of Stability of a Toxic Waste Stockpile Located on the Margin of a Tidal System: Tinto Estuary, Huelva, SW Spain. *REMOTE SENSING* 13 (21)
- Curado, G., Rubio-Casal, A. E., Figueroa, E., & Castillo, J. M. (2010). Germination and establishment of the invasive cordgrass *Spartina densiflora* in acidic and metal polluted sediments of the Tinto River. *Marine Pollution Bulletin*, 60: 1842-1848.
- El Mrabet, R., Abril, J.M., Majon, G. & Tenorio, R.G. (2001). Experimental and modelling study of plutonium uptake by suspended matter in aquatic environments from southern Spain. *Water Research* ,35: 4184-4190.
- Elbaz-Poulichet, F., Braungardt, C., Achterberg, E., Morley, N., Cossa, D., Beckers, J.M., Nomerange, P., Cruzado, A. & Leblanc, M. (2001). Metal biogeochemistry in the Tinto-Odiel rivers (Southern Spain) and in the Gulf of Cadiz: a synthesis of the results of TOROS project. *Continental Shelf Research*, 21: 1961-1973.
- Elbaz-Poulichet, F., Dupuy, C., Cruzado, A., Velasquez, Z., Achterberg, E.P. & Braungardt, C.B. (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: 3222-3230.
- Elbaz-Poulichet, F., Morley, N.H., Cruzado, A., Velasquez, Z., Achterberg, E.P. & Braungardt, C.B. (1999). Trace metal and nutrient distribution in an extremely low pH (2.5) river-estuarine system, the Ria of Huelva (South-West Spain). *Science of the Total Environment*, 227: 73-83.
- Kabata-Pendias, A., 2004. Soil–plant transfer of trace elements—an environmental issue. *Geoderma* 122, 143-149.
- Leblanc, M., Morales, J.A., Borrego, J. & Elbaz-Poulichet, F. (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: 655-661.
- Leistel, J. M., Marcoux, E., Thiéblemont, D., Quesada, C., Sánchez, A., Almodóvar, G. R., ... & Sáez, R. (1997). The volcanic-hosted massive sulphide deposits of the Iberian Pyrite Belt Review and preface to the Thematic Issue. *Mineralium Deposita*, 33: 2-30.
- Luque et al. 1999. Metals in halophytes of a contaminated estuary (Odiel Saltmarshes, SW Spain). *MARINE POLLUTION BULLETIN* 38 (1), pp.49-51
- Mateos-Naranjo et al. 2008a. Growth and photosynthetic responses to zinc stress of an invasive cordgrass, *Spartina densiflora*. *PLANT BIOLOGY* 10 (6), pp.754-762
- Mateos-Naranjo et al. 2008b. Growth and photosynthetic responses to copper stress of an invasive cordgrass, *Spartina densiflora*. *MARINE ENVIRONMENTAL RESEARCH* 66 (4), pp.459-465
- Morillo, J., Usero, J. & Gracia, I. (2002). Heavy metal fractionation in sediments from the Tinto River (Spain). *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 82: 245-257.
- Muñoz-Valles *et al.*, 2017. Handling high soil metal pollution: the case of the joint estuary of Odiel and Tinto rivers and its salt marshes (Southwest Iberian Peninsula, W Spain). In: *Coastal Wetlands: Alteration and Remediation*.

- Nelson, C.H., Lamothe, P.J., 1993. Heavy metal anomalies in the Tinto and Odiel River and estuary system, Spain. *Estuaries* 16, 496–511.
- Nieto, J. M., Sarmiento, A. M., Olías, M., Canovas, C. R., Riba, I., Kalman, J., & Delvalls, T. A. (2007). Acid mine drainage pollution in the Tinto and Odiel rivers (Iberian Pyrite Belt, SW Spain) and bioavailability of the transported metals to the Huelva Estuary. *Environment International*, 33(4), 445-455.
- Pauly, D.; Yanez-Arancibia, A. Fisheries in coastal lagoons. En: *Coast. Lagoon Proces.* K.Kjerfve (Ed). Elsevier Oceanography Series.60. 377-399pp. 1994
- 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*, 25: 705-715.
- Rosado et al. 2016. Assessment of heavy metals bioavailability and toxicity toward *Vibrio fischeri* in sediment of the Huelva estuary. *CHEMOSPHERE* 153, pp.10-17
- Rudnick, R.L. and Gao, S. (2003) The Composition of the Continental Crust. In: Holland, H.D. and Turekian, K.K., Eds., *Treatise on Geochemistry*, Vol. 3, The Crust, Elsevier-Pergamon, Oxford, 1-64.
- Sadiq, M. Heavy metals. In: *Toxic metal chemistry in marine environments*. Marcel Dekker, Inc., New York, 390 pp. 1992.
- Sainz, A., Grande, J.A., de la Torre, M.L., 2004. Characterization of heavy metal discharge into the Ria of Huelva. *Environ. Int.* 30, 557–566.
- Van Geen, A., J. F. Adkins, E. A. Boyle, C. H. Nelson, and A. Palanques. 1997. A 120 yr record of widespread contamination from mining of the Iberian pyrite belt. *Geology* 25:291–294.
- Weis, J.S., Weis, P., 2004. Metal uptake, transport and release by wetland plants: implications for phytoremediation and restoration. *Environmental International* 30: 685-700.
- Williams, T.P., Bubb, J.M. and Lester, J.N. 1994. The occurrence and distribution of trace metals in halophytes. *Chemosphere* 28, 1189–1199.