

Patrimonio natural antropizado del area minera de Río Tinto (España)

Isabel González

Dpto. de Cristalografía, Mineralogía y Q^a Agrícola.
Facultad de Química. Universidad de Sevilla

Emilio Galán

Dpto. de Cristalografía, Mineralogía y Q^a Agrícola.
Facultad de Química. Universidad de Sevilla

Juan Carlos Fernández Caliani

Departamento de Geología. Facultad de Ciencias Experimentales. Universidad de Huelva.

Antonio Romero

Dpto. de Cristalografía, Mineralogía y Q^a Agrícola.
Facultad de Química. Universidad de Sevilla

Jesús de la Rosa

Departamento de Geología. Facultad de Ciencias Experimentales. Universidad de Huelva.

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

La Faja Pirítica Ibérica es una de las provincias metalogénicas más importantes del mundo, no sólo por el volumen de sus depósitos de sulfuros masivos sino también por la historia de su minería. Las reservas totales se han estimado en unos 1700 millones de toneladas, de las cuales aproximadamente el 20% ya se ha explotado, y entre el 10 y el 15% se ha desmantelado por la erosión (Fernández Caliani, 2008). Éstos recursos se han explotado durante más de dos mil años. En principio los tartesos y romanos extrajeron oro, plata y cobre; y durante el último siglo se han beneficiado cobre, azufre y oro.

Las primeras evidencias arqueometalúrgicas de actividad minera se remontan al comienzo de la Edad de los Metales (Blanco & Rothenberg, 1981; Pérez Macías, 1998), aunque los períodos de máximo esplendor coincidieron con la época de la dominación romana (ss. I y II d.C.), y sobre todo con el tránsito del siglo XIX

al XX, debido a la segunda revolución industrial europea. De hecho, a comienzo del Siglo XX, el 60% de la producción mundial de pirita procedía del suroeste español. Por consiguiente, es fácil comprender que el desarrollo económico y sociocultural de esta zona ha dependido históricamente de la minería, pero a cambio ha tenido que soportar una degradación prácticamente irreversible de su medio natural.

En particular, Riotinto y su entorno fue uno de los focos mineros y metalúrgicos más importantes del mundo antiguo (Salkield, 1987; Flores Caballero, 1981a). La intensa actividad minera desarrollada en las minas de Riotinto desde mediados del siglo XIX hasta finales del XX, ha tenido una incidencia negativa sobre el medio ambiente (Fernández-Caliani & Galán, 1996; Van Geen et al. 1997), debido a la explotación intensiva e indiscriminada de los recursos minerales, especialmente entre 1873 y 1954, cuando las minas fueron adquiridas en propiedad por la compañía inglesa *Río Tinto Company Ltd.* (Avery, 1974; Flores Caballero, 1981b). Los ingleses pusieron los recursos financieros, los medios técnicos y las relaciones exteriores para elevar las piritas de Huelva a una posición hegemónica en los mercados internacionales, desarrollando una minería típicamente colonial que más tarde daría paso a un modelo de producción sujeto a los efectos de la globalización económica (Ferrero, 2000). Frente a los desastres ecológicos que supuso esta explotación masiva (cortas inmensas, deforestación, fundiciones en hornos al aire libre, acumulaciones de residuos), hay también un legado patrimonial arquitectónico y civil importante: edificios coloniales, chimeneas, puentes, canales, ferrocarril, poblados mineros, etc.

Aunque Riotinto es el distrito minero más conocido de la Faja Pirítica (Figura 1), existen más de 60 minas que operaron en algún período del siglo pasado (Pinedo Vara, 1963; IGME, 1982), y actualmente se encuentran abandonadas debido a la crisis estructural de la pirita como materia prima y al declive de las leyes y cotizaciones de los metales básicos, entre otras razones de índole económica y ambiental. La explotación y clausura de las minas tuvo lugar antes de la entrada en vigor del RDL 1302/1986, que obliga legalmente a las empresas mineras a desarrollar un plan de restauración ambiental que integre el espacio afectado en el medio natural. En consecuencia, las minas fueron cerradas sin adoptar medidas

conocimiento general de los principales impactos ambientales que han producido las actividades mineras y metalúrgicas en la zona, poniendo especial énfasis en a transformación del paisaje y el patrimonio geomínero, el drenaje ácido de minas y la degradación de los suelos, y la calidad del aire, sin olvidar la impronta socioeconómica y cultural que ha dejado la minería en el devenir histórico de las comarcas mineras de la Faja Pirítica.

PASADO Y PRESENTE DE LAS EXPLOTACIONES Y PROCESOS METALÚRGICOS EN RIOTINTO. TRANSFORMACIÓN DEL PAISAJE: ¿DETERIORO O PATRIMONIO?

De acuerdo con las características geomorfológicas y bioclimáticas de la región, el paisaje original debió estar dominado por un suave relieve alomado, de media altitud, cubierto por vegetación autóctona de bosque mediterráneo. Según el volumen de escorias romanas y prerromanas halladas en el entorno de Riotinto, estimado en 6,6 millones de toneladas (Rothenberg et al. 1990), la deforestación del territorio fue una de las principales consecuencias ambientales de la minería antigua, debido a la tala masiva de grandes extensiones de encinas y alcornoques, ya que el carbón de leña era el único combustible disponible para alimentar los hornos de fundición.



Figura 2. Modificación del paisaje a) explotación minera durante el calcolítico, b) explotación minera de Corta Atalaya en el siglo XX (Foto Airplus, cortesía de E. Romero).

En cambio, el relieve no se transformó significativamente hasta finales del siglo XIX, con el desarrollo de la minería a cielo abierto (Figura 2). Con anterioridad, las minas se explotaron casi

exclusivamente por minería subterránea, mediante pozos y galerías que no alteraban las formas del relieve. Los procesos metalúrgicos empleados, especialmente las calcinaciones efectuadas al aire libre para beneficiar el cobre contenido en los sulfuros, generaron un gran volumen de cenizas de tostación que fueron abandonadas en extensos terreros (Figura 3). Además, los procesos de calcinación, que emitían diariamente a la atmósfera hasta 600 toneladas de gases sulfurosos y arsenicales, contribuyeron a la desertización de las comarcas mineras debido a la lluvia ácida (Pérez López, 1994).



Figura 3. Presente y pasado de la zona de calcinación, donde aún se conservan algunos montones de pirita tostada al aire libre y restos de los canales de cementación.

Los impactos paisajísticos más severos se producen en el último tercio del siglo XIX, con la llegada de compañías mineras extranjeras que disponían del capital y la maquinaria pesada necesaria para la excavación de profundas cortas con numerosos bancos de explotación. Corta Atalaya, cuya apertura se inició en 1907, llegó a ser la mina a cielo abierto más grande de Europa, con 1200 m de diámetro mayor y 350 m de profundidad. Al mismo tiempo que se excavaban las cortas para acceder a las masas de pirita, se iban generando grandes cantidades de materiales estériles que eran apilados, junto con las escorias de fundición, en voluminosas escombreras con abruptas pendientes y formas geométricas

que desfiguran la línea de horizonte (Figura 4) Los tratamientos hidrometalúrgicos aplicados motivaron la construcción de numerosas balsas o diques de decantación, lixiviación y canales cementación (Figura 5). Según el inventario nacional de balsas y escombreras del IGME (Sánchez-España et al. 2005), sólo en la provincia de Huelva existen 57 escombreras con un volumen total de 107 Hm³ de residuos mineros, si bien otras estimaciones elevan el volumen hasta 133 Hm³ (ATP, 1988). En cualquier caso, se trata de una de las acumulaciones de residuos piríticos más importantes del mundo.



Figura 4. Escombreras de materiales estériles procedentes de la explotación Cerro Colorado, Minas de Riotinto.



Figura 5. Balsa de decantación en la zona de Peña de Hierro

Otro rasgo singular del paisaje minero fue su dinamismo. El progresivo agotamiento de los yacimientos requería la explotación de nuevas áreas mineralizadas, provocando una constante modificación de los componentes y elementos visuales del paisaje y la reordenación del territorio hasta al extremo de reubicar algunos núcleos de población, como Riotinto, dado que su emplazamiento original dificultaba el avance de la explotación minera de Filón Sur. En definitiva, el sistema de explotación a cielo abierto provocó una transformación radical de la fisiografía original de los enclaves mineros, hasta convertirlo en un paisaje con predominio de elementos antrópicos y abióticos, con intensos contrastes cromáticos y formas topográficas artificiales.

Sin embargo, la percepción de los espacios mineros abandonados produce actualmente un fuerte impacto visual ambivalente, con dos sentimientos opuestos que resultan de contemplar un medio natural profundamente degradado, que aún conserva los restos de antiguas estructuras e infraestructuras minero-industriales de gran valor patrimonial (Figura 6). De hecho, con la finalidad de preservar sus peculiares valores plásticos y culturales, la Junta de Andalucía ha declarado una parte de la cuenca minera de Riotinto como paisaje protegido (BOJA 10/2005, de 17 de enero).



Figura 6. Restos de las antiguas instalaciones de las Zarandas

IMPACTOS AMBIENTALES DE LA MINERÍA EN LA COMARCA DE RIOTINTO: AGUA, SUELO Y AIRE

Además de los cambios en el paisaje, existen otros impactos en el medio físico, durante la etapa de explotación y después del abandono. Los estudios realizados en este trabajo han abordado parcialmente, problemas asociados al agua, a los suelos de la zona y a la calidad del aire (Figura 7).

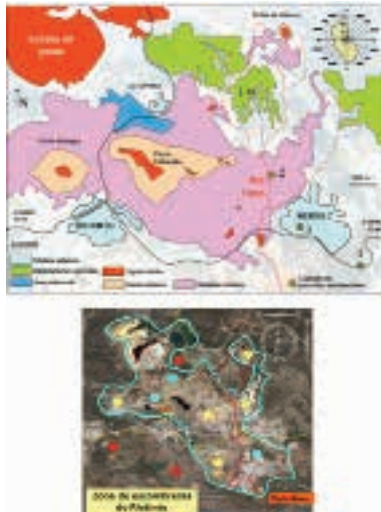


Figura 7. a) Situación del área de estudio y b) puntos de toma de muestras de: escombreras (amarillo), suelos (rojo), partículas (azul)

1. AGUA: DRENAJE ÁCIDO DE MINAS

El drenaje ácido de minas (DAM) puede ser un fenómeno natural que tiene lugar cuando las rocas contienen sulfuros (DAR), o bien éstos afloran en masas expuestas a la meteorización dando como resultado las monteras rojas de oxidación. Probablemente, muchos depósitos de sulfuros metálicos de la Faja Pirítica se descubrieron en la antigüedad por la presencia de estas monteras y de aguas ácidas y rojizas que denotaban la existencia de masas de sulfuros. También el DAM se refiere al agua contaminada resultante de la disolución oxidativa y lixiviación de sulfuros metálicos, particularmente piritita, cuando se exponen por la actividad minera, a las condiciones

físico-químicas que prevalecen en la superficie terrestre, es decir en presencia de abundante agua y gases atmosféricos (Fernández Caliani, 2003).

Las minas abandonadas de la Faja Pirítica presentan una gran diversidad de fuentes de aguas ácidas, entre las cuales destacan los desagües de socavones y galerías subterráneas, las escorrentías superficiales de las labores mineras a cielo abierto, las escombreras de materiales estériles, las escorias de fundición, los residuos y cenizas de pirita, las balsas de decantación, lixiviación y flotación. La mayoría de estos focos de contaminación hídrica son históricos, y por tanto para comprender su existencia es necesario conocer los procesos minero-metalúrgicos que se desarrollaron en el pasado para beneficiar los minerales (Salkield, 1987).



Figura 8. Aspecto del cauce de un arroyo de aguas ácidas en época estival, con abundantes precipitados ocre y eflorescencias de sales sulfatadas de Peña de Hierro.

Los antiguos socavones y galerías subterráneas son focos de contaminación puntual, pero permanente, ya que el desagüe se produce durante casi todo el año. Las aguas ácidas que drenan estas labores subterráneas salen a la superficie por gravedad, de forma espontánea, contaminando los cursos fluviales de su entorno con metales pesados, del mismo modo que las aguas de escorrentía que discurren libremente por las labores mineras a cielo abierto.

No obstante, los principales vertidos de aguas ácidas tienen su origen en los procesos de lixiviación de los residuos mineros, que se encuentran abandonados a la intemperie en las escombreras, terreros y plazas de calcinación (Figura 8). Los antiguos diques que se usaban para beneficiar el cobre por cementación artificial, así como las grandes balsas mineras que contienen los residuos de flotación, constituyen otros focos importantes de contaminación hídrica, además de la peligrosidad ambiental asociada al riesgo de rotura que comporta este tipo infraestructuras mineras.

La mayoría de las minas de la Faja Pirítica española se localizan en las cuencas de drenaje de los ríos Tinto y Odiel, cuyos cauces reciben las aguas contaminadas directamente o bien a través de pequeños arroyos o tributarios. Las aguas de este sistema fluvial se caracterizan por su color rojizo, extrema acidez (valores de pH comprendidos entre 2 y 5), y contenidos anómalos de sulfatos, hierro, manganeso y elementos traza potencialmente tóxicos, como As, Bi, Cd, Cu, Hg, Pb, Sb, Sn, Tl, Zn, entre otros (Sánchez-España et al. 2005; Olías et al. 2006, González et al 2008).

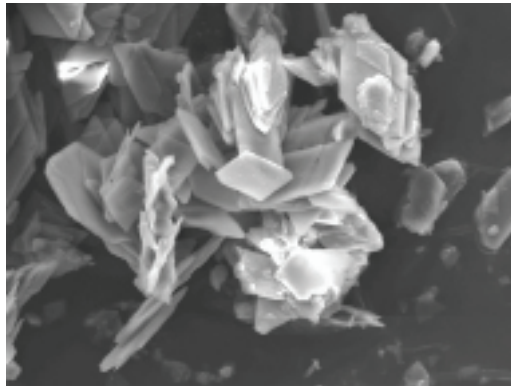


Figura 9. Eflorescencias formadas en los arroyos de aguas ácidas. Fotografía de Microscopía electrónica de barrido. a) copiapita, b) halotriquita

Las concentraciones más elevadas de estos elementos se detectan en verano, cuando el caudal de los ríos es menor y los vertidos de las instalaciones mineras están menos diluidos. Esto conduce a la precipitación de oxi-hidróxi-sulfatos de hierro, como jarosita, schwertmannita, etc., que tiñen de tonalidades ocres los cauces fluviales, y a la formación de costras y eflorescencias de sulfatos

de hierro solubles (Figura 9), con diferentes estados de oxidación e hidratación, como copiapita, coquimbita, halotriquita, romboclasa, etc. (Hudson-Edwards et al. 1999; Buckby et al. 2003; Romero et al. 2006). Los ciclos de precipitación y disolución de estos minerales secundarios afectan a la composición de las aguas, y especialmente a las concentraciones de elementos pesados adsorbidos por los oxi-hidróxidos de hierro y/o coprecipitados con las sales sulfatadas.

Con respecto al origen de la contaminación de los ríos Tinto y Odiel, parece incuestionable que las operaciones mineras y metalúrgicas a gran escala que se desarrollaron a lo largo de los siglos XIX y XX multiplicaron los focos de contaminación y, por consiguiente, amplificaron los efectos hidroquímicos del drenaje ácido de minas. No obstante, algunas crónicas del siglo XVI (Salkield, 1987) ya se referían al río Tinto con su nombre actual, haciendo alusión al color característico de sus aguas, y dejando constancia de que, ya en aquella época, el río *no cría peces ni otra cosa viva*, como consecuencia del drenaje ácido natural de las grandes masas de sulfuros aflorantes, y probablemente también de la intensa actividad extractiva de la minería antigua (Nocete et al. 2005).

A pesar de su apariencia inerte, el río Tinto alberga una gran biodiversidad de algas y microorganismos quimiolitotrófos que se han adaptado a la vida en condiciones extremas acidófilas (López-Archilla et al. 2001). Este descubrimiento representan un gran avance científico para comprender los mecanismos de adaptación y evolución de la vida en la Tierra, y aumenta las posibilidades de encontrar vida extraplanetaria, de ahí su interés en la exploración astrobiológica de Marte (Fernández-Remolar et al. 2005).

Finalmente, conviene señalar que la incidencia de la minería en la calidad de las aguas (alteración de propiedades físico-químicas, desequilibrios elementales y efectos ecológicos desfavorables) no sólo afecta a los ríos de las cuencas mineras sino también a las aguas del estuario de Huelva y del golfo de Cádiz (Fernández-Caliani et al. 1997; Braungardt et al. 2003; Nieto et al. 2007).

2. DEGRADACIÓN DE LOS SUELOS

La contaminación de los suelos por metales pesados ha sido un proceso lento pero continuo a largo del tiempo, que provocó un cambio de uso y el abandono de la agricultura tradicional. En la mayoría de la población se percibe como una herencia inevitable del pasado, y quizás por ello no es causa aparente de alarma social, en claro contraste con el carácter catastrófico y mediático del episodio contaminante que afectó a los suelos del valle del Guadiamar cuando se vertieron los lodos piríticos de la balsa de Aznalcóllar.

Los suelos predominantes de la Faja Pirítica Ibérica son leptosoles líticos, suelos muy pobres en materia orgánica, cuyo uso tradicional ha sido forestal. Con la fiebre minera del siglo XIX, se producen enormes movimientos de tierra que conducen a la pérdida irreversible o destrucción del suelo original, debido a la excavación de las cortas y a la acumulación de residuos mineros en escombreras y balsas de grandes dimensiones. Los suelos del entorno de las minas también se encuentran afectados, eventualmente, por aportes de residuos mineros y aguas ácidas (Figura 10), incluyendo algunos suelos agrícolas de las vegas aluviales próximas (Barba et al. 2005; Chopin et al. 2007; López et al. 2008). A partir de ortoimágenes de satélite, se estima aproximadamente que los suelos destruidos o afectados directamente por las operaciones mineras y metalúrgicas en el sector español de la Faja Pirítica ocupan una extensión superior a 4.200 ha.



Figura 10. Suelos acidificados por los lixiviados de las escombreras de Filón Norte, Minas de Tharsis.

En general, los suelos de las minas se caracterizan por su acidez y elevado contenido de metales y metaloides potencialmente tóxicos. En efecto, según los análisis edafogeoquímicos realizados en muestras procedentes de más de 30 enclaves mineros (Fernández Caliani et al. 2005, López et al 2008), la mayoría de los suelos presentan valores medios de pH en agua inferiores a 5, y concentraciones totales de As, Cu, Pb, Zn y Cd que exceden ampliamente los valores de fondo regional. No obstante, en la misma zona el pH puede variar desde valores extremadamente ácidos hasta neutros o ligeramente alcalinos, dependiendo de si los suelos están afectados por el drenaje ácido de minas o están protegidos de la acidificación. La limitada capacidad natural de los suelos para neutralizar la acidez e inmovilizar a los metales constituye un factor de riesgo ambiental particularmente importante en los suelos agrícolas, donde una fracción de los metales más móviles podría transferirse a las plantas en caso de inundación con aguas ácidas (Barba et al. 2007, Romero et al. 2011).

3. CALIDAD DEL AIRE

El material particulado atmosférico (mpa) ha suscitado un gran interés debido a su impacto en la salud humana (Dockery et al., 1993), ecosistemas y cambio climático (IPCC, 2001). Según la Sociedad Meteorológica Americana, se define partícula atmosférica como cualquier componente de la atmósfera constituido de materia sólida o líquida. (American Meteorological Society, 2000). Las fuentes del mpa son variadas, En el último siglo ha destacado la procedencia antrópica debido a los procesos de combustión derivados de la industria y tráfico, pero en el pasado las erupciones volcánicas y crisis climáticas globales han jugado un papel importante en la contribución del mpa a la atmósfera. Según IPCC (2001), la contribución natural del material particulado atmosférico es mayor que la contribución antrópica (industrias y tráfico), aunque la composición química de estos últimos son más perjudiciales para la salud (De la Rosa, 2008).

El mpa derivado de las explotaciones mineras se considera antropogénico, al intervenir el hombre en su origen. Además se trata de **partículas primarias**, ya que son emitidas como sólidos

a la atmósfera. Hay que destacar que dentro del complejo minero de Riotinto, se instalaron plantas de concentración de metales y fundiciones, lo que generó emisiones de gases y partículas de tamaño de grano fino. Durante el tratamiento del mineral a alta temperatura, y en especial los sulfuros, se produjeron gases (SO_2) y partículas **secundarias** con altas concentraciones en metales. El movimiento de mineral y su tratamiento en plantas de reducción de tamaño de grano provocó una alta concentración de partículas en suspensión derivadas de la resuspensión por el viento, movimiento con vehículos pesados y cintas transportadoras, entre otros.

El mpa procedente de la resuspensión de partículas finas de escombreras puede influenciar también en la calidad del aire de las zonas urbanas y en los suelos localizados en las proximidades de la explotación minera. Desde un punto de vista composicional las partículas son muy parecidas a las paragénesis minerales de la mena en explotación.

Estudios enfocados a evaluar el impacto del material mpa derivado de los residuos mineros en suelos y plantas, son escasos. Se han realizado en Botswana, para explotaciones de Cu (Ekosse et al. 2004), el derivado de la retirada de los lodos tóxicos del Río Guadiamar (Querol et al., 2002) y en el área de Riotinto (Chopin & Alloway 2007; López et al 2008).

La caracterización físico-química y mineralógica del mpa existente en la zona de Riotinto, es de gran interés ya que los residuos mineros acumulados en las escombreras pueden ser una fuente principal de mpa susceptible de pasar a la atmósfera, y según su tamaño, transportarse a larga distancia. Este material puede impactar la salud de la población y en los ecosistemas de la zona, a la que le puede llegar por las vías normales (inhalación, ingestión y contacto dérmico), y producir según el caso y la solubilidad, tamaño y reactividad de las partículas, distintas patologías.

Los resultados obtenidos ponen de manifiesto que el tamaño y la morfología de las partículas procedentes de los captadores situados en las escombreras y en las proximidades de Nerva, son muy variables, aunque predominan las menores de 10 micras, las fases cristalinas mayoritarias varían también en función de la situación de

los captadores (Fernández Caliani, et al 2010). La concentración de las partículas en el entorno de las escombreras (65,9 mg/m² día), es mayor que en el núcleo urbano de Nerva (40-50 mg/m² día) y en las zonas agrícolas (37,2 mg/m² día). Las concentraciones de metales, también son más elevadas en las zonas de escombreras, no obstante la concentración de metales potencialmente tóxicos (Pb, Zn, Cu) están por debajo de los niveles habituales en la zona industrial de Huelva (Figura 11). Estos resultados son lógicos ya que actualmente no existen explotaciones mineras en activo en la zona estudiada, por lo que los valores obtenidos se pueden utilizar como valores de fondo, si en un futuro se inicia la explotación minera en la zona.

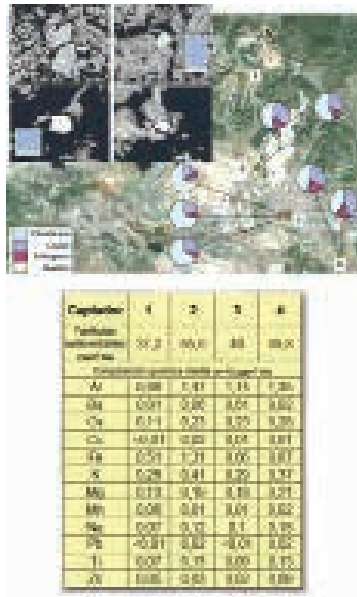


Figura 11. Composición mineralógica y química de las partículas sedimentables en el entorno de Riotinto

CONSIDERACIONES FINALES

Una visión retrospectiva de las relaciones entre la minería y el medio ambiente en el suroeste peninsular, ofrece una lección ejemplar para evitar posibles errores de gestión geo-ambiental en el futuro. La minería de la Faja Pirítica ha contribuido al desarrollo industrial

de los países europeos, pero la explotación indiscriminada de los yacimientos minerales ha dejado espacios mineros muy degradados, con profundas huellas en el paisaje, y unos ríos y suelos que probablemente se encuentran entre los más contaminados del mundo.

Sin embargo la transformación radical de la fisiografía original de los enclaves mineros, ha creado zonas de singular valor por los intensos contrastes cromáticos, y formas topográficas artificiales, lo que hace de Riotinto un lugar a conservar y proteger, especialmente los restos materiales de una minería y metalurgia milenarias.

Los estudios de contaminación de aire, agua, suelo, existentes, deberían ser tenidos en cuenta por las administraciones públicas de la comunidad andaluza, cuando se realicen los proyectos de rehabilitación y protección ambiental para la revalorización del patrimonio geominero e industrial en la zona.

AGRADECIMIENTOS

Ministerio de Educación y Ciencia, entidad financiadora de los proyectos Ref: CGL2008-06270-C y CTM2005-05832 y Proyecto Investigación Excelencia Junta de Andalucía P09-RNM-5163.

BIBLIOGRAFIA

ALGUACIL, I., GANADO, M. & VÁZQUEZ, C. (2007), *Mirando a Cielo Abierto. Una Aproximación al Patrimonio Minero de la Provincia de Huelva*. Consejería de Innovación, Ciencia y Empresa, Junta de Andalucía, 93 pp.

AMERICAN METEOROLOGICAL SOCIETY (2000). *Glossary of Meteorology*, 2nd Edition, 855 pp.

ATP (1988): *Elaboración de un Plan de Saneamiento para los Ríos Tinto y Odiel. Fase II, Tomo 2. Informe Inédito.*

AVERY, D. (1974). *Not on Queen Victoria's Birthday. The Story of the Rio Tinto Mines*. Collins, London, 464 pp.

BARBA, C., FERNÁNDEZ-CALIANI, J.C. & GALÁN, E. (2005). *Evaluación de la contaminación potencial por elementos tóxicos relacionados con la minería de la pirita en la provincia de Huelva*. 6th

Iberian and 3th Iberoamerican Congress of Environmental Contamination and Toxicology, Cádiz (Spain), Book of Abstracts, p. 63.

BARBA, C., SÁNCHEZ, E. & FERNÁNDEZ-CALIANI, J.C. (2007): Efectos del drenaje ácido de minas sobre la composición química y mineralógica de suelos agrícolas: una aproximación experimental. En: "Tendencias Actuales en la Ciencia del Suelo", Bellinfante, N. & Jordán, A. (Eds.) 194-200.

BLANCO, A. & ROTHENBERG, B. (1981): Exploración Arqueometalúrgica de Huelva. Labor, Barcelona, 312 pp.

BRAUNGARDT, C.B., ACHTERBERG, E.P., ELBAZ-POULICHET, F. MORLEY, N.H. (2003): Metal geochemistry in a mine-polluted estuarine system in Spain. *Appl. Geochem*, 18, 1757-1771.

BUCKBY, T., BLACK, S., COLEMAN, M.L. & HODSON, M.E. (2003): Fe-sulfate-rich evaporative mineral precipitates from the Río Tinto, southwest Spain. *Mineral. Mag.*, 67, 263-278.

CARRASCO, I. (2004). La Faja Pirítica Ibérica ¿crisis terminal o renacimiento de un distrito histórico?. En: "Metallum, la Minería Suribérica", Romero, E. & Pérez Macías, J.A. (Eds.), Universidad de Huelva, 203-224.

CHOPIN, E.I.B. & ALLOWAY, B.J. (2007). Distribution and mobility of trace elements in soils and vegetation around the mining and smelting areas of Tharsis, Riotinto and Huelva, Iberian Pyrite Belt, SW Spain. *Water Air Soil Pollut.*, 182, 245-261.

DE LA ROSA, J. (2008). Contaminación atmosférica del material particulado, provocado por la extracción minera. *Macla*, 10, 85-90.

DOCKERY DW, POPE CA,, XU X, SPENGLER JD, WARE JH, FAY ME, (1993).An association between air pollution and mortality in six US cities. *New England Journal of Medicine*, 329, 1753-1759

EKOSSE G., VAN DEN HEEVER D. J., DE JAGER L. & TOTULO O. (2004). Environmental chemistry and mineralogy of particulate air matter around Selebi Phikwe nickel-copper plant, Botswana. *Minerals Engineering*. 17, 349-353.

Fernández Caliani, J.C. (2003). Aspectos geoquímicos y mineralógicos del drenaje ácido de minas. En: "Mineralogía Aplicada", Galán, E. (Ed.), Síntesis, Madrid, 251-265.

FERNÁNDEZ CALIANI., J.C. (2008). Una Aproximación al Conocimiento del Impacto Ambiental de la Minería en la Faja Pirítica Ibérica. *Macla*. 10. 24-28

FERNÁNDEZ CALIANI, J.C. & GALÁN, E. (1996): Impacto ambiental de la minería en el devenir histórico de la comarca de Riotinto

(Huelva). *Geogaceta*, 20, 1168-1169.

FERNÁNDEZ-CALIANI, J.C., RUIZ, F. & GALÁN, E. (1997): Clay mineral and heavy metal distributions in the lower estuary of Huelva and adjacent Atlantic shelf. *Sci. Total Environ*, 198, 181-200

FERNÁNDEZ-CALIANI, J.C., GONZÁLEZ, I., APARICIO, P., BARBA, C. & GALÁN, E. (2005): Niveles de concentración de arsénico y metales pesados en los suelos del entorno de las minas abandonadas de la Faja Pirítica Ibérica. *Macla*, 3, 73-74.

FERNÁNDEZ CALIANI, J.C.; DE LA ROSA, J.; SÁNCHEZ DE LA CAMPA, A., GONZÁLEZ CASTANEDO, Y. GONZÁLEZ DÍEZ, I., ROMERO, A. (2010). Datos Químicos y Mineralógicos Preliminares de las Partículas Atmosféricas Sedimentables en la Cuenca Minera de Riotinto (Huelva). *Macla*. 79-80

FERNANDEZ-REMOLAR, D.C., MORRIS, R.V., GRUENER, J.E., AMILS, R. & KNOLL, A.H. (2005). The Rio Tinto basin, Spain: Mineralogy, sedimentary geobiology, and implications for interpretation of outcrop rocks at Meridiani Planum, Mars. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 240, 149-167.

FERRERO, M.D. (2000). *Un Modelo de Minería Contemporánea. Huelva, del Colonialismo a la Mundialización*. Universidad de Huelva, 568 pp.

FLORES CABALLERO, M. (1981A): *Las Antiguas Explotaciones de las Minas de Riotinto*. Diputación Provincial de Huelva, 93 pp.

FLORES CABALLERO, M. (1981B): *La Venta de las Minas de Riotinto*. Diputación Provincial de Huelva, 115 pp.

GONZÁLEZ, I., LÓPEZ, M., ROMERO, A. (2008). Problemática de Suelos Afectados Por Explotaciones de Sulfuros. *Macla*. 10. 61-76

HUDSON-EDWARDS, K., SCHELL, CH. & MACKLIN, M.G. (1999): Mineralogy and geochemistry of alluvium contaminated by metal mining in the Río Tinto area, southwest Spain. *Appl. Geochem.*, 14, 1015-1030.

IGME (1982): *Síntesis Geológica de la Faja Pirítica del SO de España*. Ministerio de Industria y Energía, Madrid, 106 pp.

IPCC, 2001 Intergovernmental Panel on Climate Change. Houghton, Y. Ding, D. J. Griggs, M. Noguer, P. J. van der Linden, X. Dai, K. Maskell and C. A. Johnson (eds). Cambridge University Press, USA, 881 pp.

LÓPEZ, M., GONZÁLEZ, I. & ROMERO, A. (2008): Trace elements contamination of agricultural soils affected by sulphide exploitation (Iberian Pyrite Belt, SW Spain). *Environ. Geol.*, 54, 805-818.

LÓPEZ-ARCHILLA, A.I., MARÍN, I. & AMILS, R. (2001): Microbial community composition and ecology of an acidic aquatic environment: The Tinto River, Spain. *Microb. Ecol.*, 41, 20-35.

NIETO, J.M., SARMIENTO, A., OLÍAS, M, CÁNOVAS, C.,RIBA, I., KALMAN, J., & DEL VALLS, A. (2007). Acid mine drainage pollution in the Tinto and Odiel Rivers (IPB, SW Spain) and bioavailability of the transported metals to the Huelva Estuary. *Environment Internacional*, 33, 445-455.

NOCETE F., ALEX, E., NIETO, J.M., SÁEZ, R. & BAYONA, M.R. (2005): An archaeological approach to regional environmental pollution in the south-western Iberian Peninsula related to Third millennium BC mining and metallurgy. *J. Arch. Sci.*, 32, 1566-1576.

OLÍAS, M., CÁNOVAS, C.R., NIETO, J.M. & SARMIENTO, A.M. (2006): Evaluation of the dissolved contaminant load transported by the Tinto and Odiel rivers (South West Spain). *Appl. Geochem.*, 21, 1733-1749.

OVEJERO, G. (2004): Las Cruces, descubrimiento, minería, hidrometalurgia y medio ambiente de un nuevo proyecto de cobre, Faja Pirítica Ibérica. En: "Metallum, la Minería Suribérica", Romero, E. & Pérez Macías, J.A. (Eds.), Universidad de Huelva, 225-242.

PINEDO VARA, I. (1963). Piritas de Huelva: Historia, minería aprovechamiento, Ed. Suma, Madrid, 10003 pp.

PÉREZ LÓPEZ, J.M. (1994): Las Calcinaciones al Aire Libre: Las Teleras. Los Conflictos Sociales de Febrero de 1888. Causas y Consecuencias. Fundación Río Tinto, 59 pp.

PÉREZ LÓPEZ, J.M. & ROMERO, E. (2008): Actuaciones sobre el patrimonio minero-industrial de la provincia de Huelva. Cuenca Minera de Riotinto. *Rev. Tur. Patrim. Cult.*, 6, 83-96.

PÉREZ MACÍAS, J.A. (1998): Las Minas de Huelva en la Antigüedad. Servicio de Publicaciones, Diputación Provincial de Huelva, 234 pp.

PINEDO VARA, I. (1963): Piritas de Huelva. Su Historia, Minería y Aprovechamiento. Summa, Madrid, 1003 pp.

QUEROL, X., ALASTUEY, A., DE LA ROSA, J., SÁNCHEZ-DE-LA-CAMPA, A., PLANA, F., & RUIZ, C. R. (2002). Source apportionment analysis of atmospheric particulates in an industrialised urban site in southwestern Spain. *Atmospheric Environment*, 36, 3113-3125.

ROMERO, A., GONZÁLEZ, I. & GALÁN, E. (2006). The role of efflorescent sulfates in the storage of trace elements in stream waters polluted by acid mine drainage: the case of Peña del Hierro, southwestern Spain. *Canad. Mineral.*, 44, 1431-1446.

ROMERO, A., GONZÁLEZ, I. & GALÁN, E. (2011). Trace element absorption by citrus in a heavily polluted mining site. *Journal of Geochemical Exploration. En prensa.*

ROTHENBERG, B., GARCÍA PALOMERO, F., BACHMAN, H.G. & GOETHE, J.W. (1990): The Río Tinto enigma. En: "La Minería y la Metalurgia en las Antiguas Civilizaciones Mediterráneas y Europeas", Ministerio de Cultura, Madrid, 1, 57-70.

SALKIELD, L.U. (1987): A Technical History of the Rio Tinto Mines. Some Notes on Exploitation from Pre-Phoenician times to 1950s. The Institution of Mining and Metallurgy, London, 114 pp.

SÁNCHEZ-ESPAÑA, J., LÓPEZ-PAMO, E., SANTOFIMIA, E., ADUVIRE, O., REYES, J. & BARETTINO, D. (2005): Acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt (Odiel river watershed, Huelva, SW Spain). *Geochemistry, mineralogy and environmental implications. Appl. Geochem.*, 20, 1320-1356.

SERRANO, J., VIÑAS, L. & LÓPEZ, A.J. (1995): Proyecto de regeneración de los ríos Tinto y Odiel (Huelva). *Tecnoambiente*, 53, 53-56.

VAN GEEN, A., ADKINS, J.F., BOYLE, E.A., NELSON, C.H. & PALANQUÉS, A. (1997): A 120-yr record of widespread contamination from mining of the Iberian Pyrite Belt. *Geology*, 25, 291-294.