



**Plata y bismuto como trazadores de la contaminación histórica
en el estuario de los ríos Tinto y Odiel (S.O. de España)**

*Silver and bismuth as tracers of historical pollution
in the Tinto-Odiel estuary (SW Spain)*

Cáceres, L.M. ^(1,a); Ruiz, F. ^(1,a,*); Rodríguez Vidal, J. ^(1,a); Campos, J.M. ^(2,a);
Fernández, L. ^(2,a); González-Regalado, M.L. ⁽¹⁾; Arroyo, M. ⁽¹⁾; Gómez, P. ⁽¹⁾; Toscano, A. ⁽¹⁾

(1) Departamento de Ciencias de la Tierra, Universidad de Huelva. Avda. Tres de Marzo, s/n;
21071-Huelva, España. * E-mail: ruizmu@uhu.es

(2) Departamento de Historia, Geografía y Antropología, Universidad de Huelva.
Avda. Tres de Marzo, s/n; 21071-Huelva, España

(a) Centro de Investigación en Patrimonio Histórico, Cultural y Natural (CIPHNCN),
Universidad de Huelva, 21071-Huelva, Spain.

Resumen

Este trabajo analiza la evolución vertical de facies y el contenido en Ag y Bi de un testigo continuo extraído en el estuario medio del río Tinto (S.O. España). El análisis sedimentológico y paleontológico permite definir cuatro facies sedimentarias, características de depósitos aluviales (F1: 6,5-6,2 ka BP), la presencia de facies estuarinas durante la inundación marina del sector coincidente con el máximo transgresivo holoceno y el periodo inmediatamente posterior (F2: 6,2-5,2 ka BP), el tránsito a marismas (F3: 5,2 ka BP-siglo XIX) y un relleno antrópico de finales del siglo XX. Los contenidos de Ag y Bi permiten precisar tres periodos principales de contaminación histórica: i) inicio de las actividades mineras y explotación de Ag durante la edad de Bronce (~4,5-3,2 ka BP); ii) periodo de máxima intensidad de la explotación minera romana (siglos I-II DC); y iii) minería intensiva reciente (desde 1870).

Palabras clave: Minería histórica; evolución sedimentaria; contaminación metálica; estuario ríos Tinto-Odiel; S.O. España.

Abstract

This paper analyzes the vertical evolution of facies and the Ag and Bi contents of a continuous core extracted in the middle estuary of the Tinto river (S.O. Spain). The sedimentological and paleontological analysis allows



to define four sedimentary facies, characteristics of alluvial deposits (F1: 6.5-6.2 ka BP), the marine flooding of the sector during the maximum of the Holocene transgression and the period immediately after (F2: 6.2-5.2 ka BP), the transition to marshes (F3: 5.2-19th century) and an anthropic landfill since the end of the 20th century. The concentrations of Ag and Bi make it possible to specify three main periods of historical contamination: i) the start of mining activities and the exploitation of Ag during the Bronze Age (~ 4.5-3.2 ka BP); ii) the period of maximum intensity of Roman mining (1st-2nd centuries DC); and iii) recent intensive mining (since 1870).

Key words: Historical mining; sedimentary evolution; metallic pollution; Tinto-Odiel estuary; SW Spain.

1. Introducción

En la última década, han proliferado los estudios sobre la evolución paleogeográfica y paleoambiental de medios litorales (Arteaga *et al.*, 2015; May *et al.*, 2021). Una parte sustancial de estas investigaciones se centra en el análisis multidisciplinar de testigos continuos, con especial atención a su evolución textural y sedimentológica (Caporizo *et al.*, en prensa), registro paleontológico (Irabien *et al.*, 2020), contenido mineralógico (Yan *et al.*, 2020) o en su datación y creación de modelos de edad (Ahn *et al.*, 2021). La geoquímica también aporta interesantes contribuciones, y especialmente el análisis de elementos mayores, elementos traza o más específicamente tierras raras (Pozo *et al.*, 2020).

En este contexto, son muy interesantes aquellos trabajos centrados en la evaluación de los efectos de diversas acciones (deforestación, vertidos agrícolas, desechos mineros, vertidos industriales, represamiento, etc) sobre lagunas, bahías, deltas, estuarios o ensenadas (Job *et al.*, 2020). La evolución geoquímica vertical de los testigos continuos obtenidos en estos ambientes contribuye a precisar su datación, así como a evaluar el impacto de cada acción antrópica sobre el medio ambiente (Boehnert *et al.*, 2020). La plata y el bismuto se encuentran dentro de los elementos habitualmente usados para delimitar los niveles contaminados y su grado de polución, y especialmente en relación con episodios históricos de explotación minera y vertidos industriales en las cuencas de los ríos próximos (Dolor *et al.*, 2012; Ruiz *et al.*,

2020).

En este trabajo, se efectúa un análisis multidisciplinar de un testigo continuo extraído en el estuario de los ríos Tinto y Odiel. A partir del estudio sedimentológico y macrofaunístico, se pretende efectuar una reconstrucción paleoambiental de un sector del estuario medio del río Tinto, así como determinar las fases históricas de contaminación de este estuario en base a los contenidos en Ag y Bi.

2. Área de estudio

Los ríos Tinto y Odiel conforman un amplio estuario en su desembocadura conjunta en el océano Atlántico (Fig. 1 A). Está constituido por un conjunto interior de marismas e islas barrera (p.e. Isla Saltés) que se encuentra protegido parcialmente por dos flechas litorales (Punta Umbría, Punta Arenillas) y dos espigones artificiales. Los sedimentos pleistocenos y holocenos que lo componen se sitúan sobre un sustrato de edad Messiniense a Pleistoceno, debido a la fuerte erosión fluvial que sufrió esta zona durante el Pleistoceno Superior (Cáceres, 1995).

Los principales procesos hidrodinámicos del estuario están condicionados principalmente por las mareas y, en menor medida, por los aportes fluviales. El régimen mareal es mesomareal y semidiurno, con un rango mareal medio de 3,6 m (Borrego *et al.*, 1993). Tanto el río Odiel (caudal medio: 12,45 m³s⁻¹; máximo > 1,000 m³s⁻¹) como el río Tinto (caudal medio < 10 m³s⁻¹; máximo > 400 m³s⁻¹) tienen

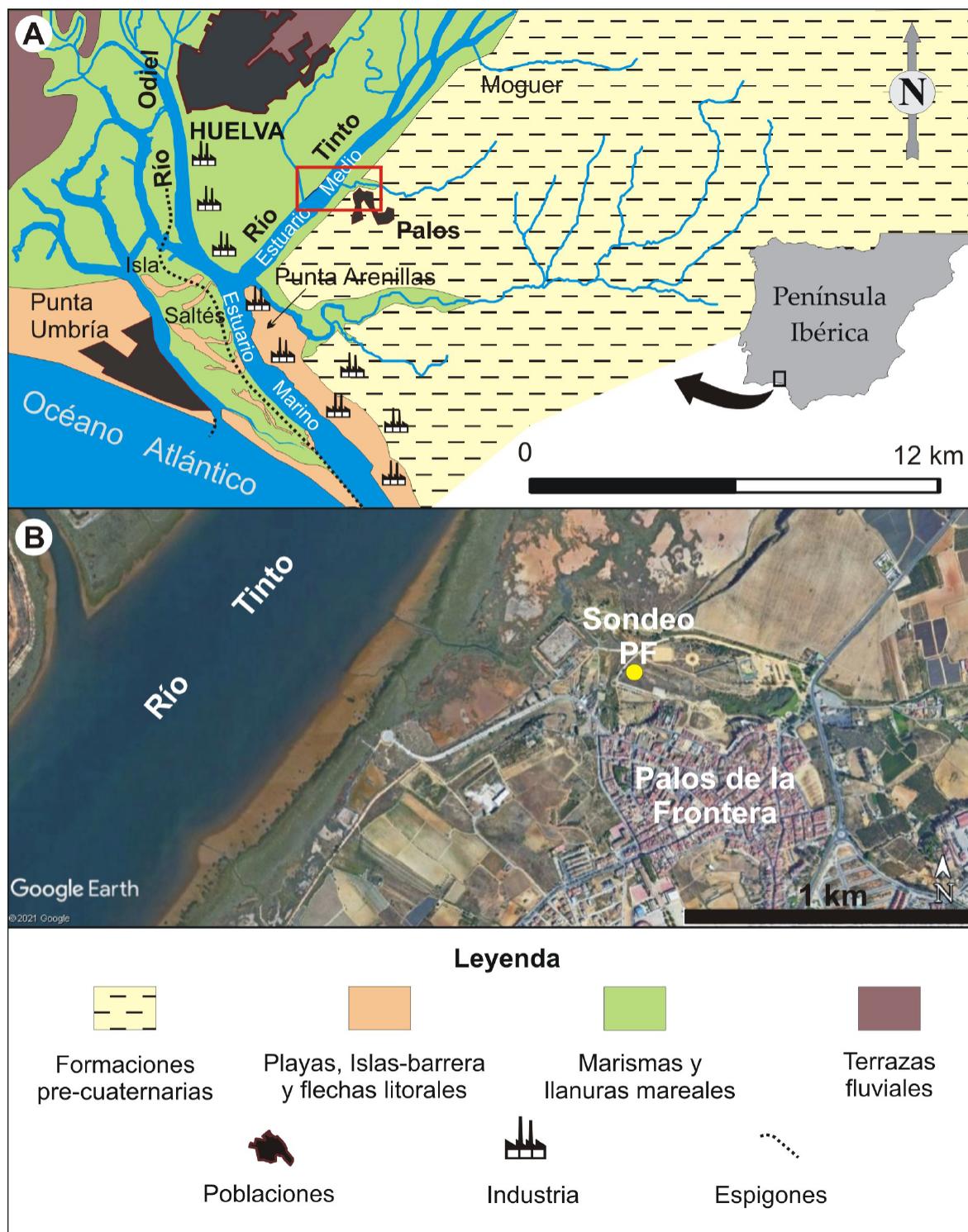


Figura 1: A: Estuario de los ríos Tinto y Odiel: situación y mapa geomorfológico parcial; B: localización del sondeo PF.
 Figure 1: A: Tinto-Odiel estuary: location and partial geomorphological map; B: Location of core PF.

caudales escasos y muy irregulares (Borrego *et al.*, 1994; Cánovas, 2008). La interacción fluvio-mareal divide al estuario en tres sectores (Borrego, 1992): a) estuario fluvial; b) estuario medio; y c) estuario marino.

Las cuencas de ambos ríos drenan los depósitos vulcanogénicos de sulfuros masivos de la Faja Pirítica Ibérica (FPI), una de las mayores provincias metalogénicas del mundo (Sáez *et al.*, 1999). Estos depósitos han sido explotados desde hace al menos 4.500 años, de acuerdo con la evolución geoquímica de testigos continuos extraídos en este estuario (Davis *et al.*, 2000). En los sedimentos estuarinos, se detecta un incremento en la concentración de oro, así como de otros metales (Cu, Pb, As) durante este periodo inicial (Leblanc *et al.*, 2000), en tanto que la fundición de plata comenzó durante el Bronce Inicial y Bronce Medio (3.800-3.200 años BP). La primera explotación intensiva se desarrolló durante la época romana (especialmente en los siglos I-II DC), si bien la máxima extracción de estos recursos minerales se produjo desde 1870 y hasta la actualidad. Una revisión histórica más pormenorizada puede consultarse en Olías y Nieto (2012). Entre 1960 y 1995, esta contaminación se incrementó con los vertidos industriales procedentes de dos polos de promoción industrial instalados en los márgenes del estuario.

3. Metodología

El testigo PF (10,1 m; 37°14'3"; 6°53'47"W) fue extraído cerca de la localidad de Palos de la Frontera, en la ribera oriental del estuario medio del río Tinto (Fig. 1B), con una recuperación continua de sedimento y un diámetro de perforación de 11,6 mm. Se sitúa en una zona ya emergida a principios del siglo XX y que solo se inunda durante grandes temporales de invierno (Campos, 2020). Se han seleccionado 23 muestras para los análisis texturales, paleontológicos y geoquímicos, en base a las diferentes facies sedimentarias presentes, sus límites y una revisión previa de la distribución de los bioclastos en el tes-

tigo. La descripción litológica ha sido complementada con el análisis granulométrico de las muestras mediante el levigado de las fracciones más gruesas (>63 μm) en el laboratorio general del Departamento de Ciencias de la Tierra de la Universidad de Huelva. Las fracciones inferiores a 63 μm fueron analizadas con un contador de partículas Mastersizer-2000 en el CIDERTA de la Universidad de Huelva.

El contenido en plata y bismuto fue determinado y certificado por MS Analytical (Langley, Canadá) en las 23 muestras seleccionadas mediante espectrometría de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES). Se han tomado al menos dos muestras por cada metro de testigo. Los resultados de diferentes replicas obtuvieron variaciones menores del 5%, con un control de calidad basado en más de 30 muestras de referencia (p.e. OREAS 904). Los límites de detección fueron de 0,01 mg kg^{-1} para ambos metales.

El contenido macropaleontológico de 23 submuestras (20 g) fue extraído y clasificado taxonómicamente, de acuerdo con Gómez (2017) y el WoRMS (World Register of Marine Species (WoRMS)). Los bivalvos y gasterópodos fueron identificados y contados para estudiar su distribución en el testigo.

Se han realizado cuatro dataciones radiométricas en el Centro Nacional de Aceleradores. Los datos han sido calibrados mediante el programa CALIB 7.1, con la aplicación del efecto reservorio determinado por Martins y Soares (2013) para este área. Las edades finales corresponden a edades calibradas con un intervalo de 2σ . Las edades obtenidas fueron completadas con la comparación entre las variaciones geoquímicas verticales de plata y bismuto y los principales periodos de extracción minera de los que se tiene constancia histórica: i) primeras actividades mineras (~4.5 ka BP); ii) etapa romana, con máximos hacia el siglo I DC; y iii) minería intensiva contemporánea (desde 1870) (Olías y Nieto, 2012).

4. Resultados

4.1. Facies sedimentarias

Pueden distinguirse cuatro facies sedimentarias, algunas de ellas con distintas subfacies en función del contenido faunístico, la presencia de restos carbonosos o de fragmentos vegetales. El tramo basal del testigo PF (Fig. 2: F1: 10,1-9,2 m) está compuesto por arenas finas y medias limosas con importantes porcentajes de gravas (hasta un 20%). No presenta microfaua. Sobre él se dispone una alternancia de arenas finas y limos arcillosos bioclásticos (F2: 9,2-7,3 m), con un abundante registro malacológico. Los gasterópodos son dominantes, con *Peringia ulvae* (Pennant, 1777) y *Bittium reticulatum* (da Costa, 1778) como especies más abundantes acompañadas de ostreidos y otras especies marinas de gasterópodos (p.e. *Rissoa guerinii* Récluz, 1843). Los siguientes 6,7 m (Fig. 2: F3: 7,3-0,6 m) están formados por limos arcillosos grisáceos (F3). Pueden distinguirse tres subfacies: i) inferior (F3a: 7,3-4,3 m), con frecuentes ejemplares de *P. ulvae*, numerosas espinas de equinodermos y abundantes restos vegetales; ii) medio (F3b: 4,3-1,3 m), con ausencia de restos macrofaunísticos; y iii) superior (F3c: 1,3-0,6 m), caracterizado por la presencia de restos carbonosos y macrorrestos vegetales. Los 0,6 m superiores del testigo PF están formados por un relleno antrópico reciente.

4.2. Dataciones

Las dataciones realizadas permiten definir los periodos de depósito de las distintas facies se-

dimentarias (Tab. 1). Las arenas basales carbonosas de F1 se habrían depositado entre cal. 6,5 ka BP y 6,2 ka BP aproximadamente, en tanto que la edad de los sedimentos bioclásticos de F2 abarcaría el siguiente milenio (~cal. 6,2-5,2 ka BP). Los siguientes 5,2 ka asistieron al depósito de las distintas subfacies de F3, que fueron cubiertas durante el siglo XX por el relleno antrópico representado por F4.

4.3. Evolución geoquímica: plata y bismuto

Ambos metales presentan bajas concentraciones en los sedimentos arenosos de F1 (Fig. 2; Ag: 0,24 mg kg⁻¹; Bi: 0,24-0,31 mg kg⁻¹). Estos niveles se mantienen o incluso disminuyen en los sedimentos bioclásticos de F2 (Ag: 0,2-0,23 mg kg⁻¹; Bi: 0,19-0,23 mg kg⁻¹) y en la base de F3a (Ag: 0,12-0,24 mg kg⁻¹; Bi: 0,2-0,24 mg kg⁻¹). Estos contenidos aumentan notablemente en la parte media de F3a, a partir de la muestra PF-13, con un primer pico entre las muestras PF-12 y PF-10 (Ag: 1,11-1,56 mg kg⁻¹; Bi: 1,27-2,15 mg kg⁻¹). Estas concentraciones disminuyen en la parte superior de F3a (Ag: 1,2 mg kg⁻¹; Bi: 0,89 mg kg⁻¹).

Las máximas concentraciones de plata se encuentran en la transición entre F3a y F3b (1,69-1,78 mg kg⁻¹), coincidentes con un leve repunte en el contenido en Bi (1,49-1,59 mg kg⁻¹). A continuación, se observa una importante disminución en ambos elementos en la parte media de F3b, seguida del pico máximo de Bi (4,3-5,64 mg kg⁻¹) y un leve incremento en Ag (0,51-0,59 mg kg⁻¹) en el techo de esta subfacies. Estos valores disminuyen notablemente en F3c.

Tabla 1: Dataciones radiométricas del testigo PF.

Table 1: Datings of core PF.

Muestra	Código	Material	$\delta^{14}\text{C}$ (‰ ₀₀)	Edad ¹⁴ C no calibrada (BP)	Edad ¹⁴ C calibrada (BP)
PF-18	CNA-4277	Materia orgánica	-26,7	6407±32	5469-5325
PF-20	CNA-4278	Materia orgánica	-26,2	6993±33	5982-5785
PF-21	CNA-4279	Concha	-0,4	5690±30	6187-5990
PF-22	CNA-4280	Materia orgánica	-28	7437±33	6392-6236

5. Discusión

5.1. Interpretación paleoambiental de las facies sedimentarias

Los materiales arenosos de F1 procederían de una sedimentación aluvial, también presente en otros testigos próximos del río Tinto sobre un sustrato mioceno (Arroyo *et al.*, 2021a). Los sedimentos bioclásticos de F2 presentan un abundante registro de gasterópodos típicos de medios mesolitorales fangosos o con lechos de algas (p.e. *P. ulvae*) o de medios algo más profundos caracterizados por la presencia de praderas de fanerógamas (p.e. *B. reticulatum*; Gómez, 2017). En consecuencia, este intervalo supone una invasión marina de esta zona, que coincide con el máximo eustático holoceno (+ 1 m nmm) en el sector suroccidental de la Península Ibérica (~cal. 6.5-6 ka BP; Dabrio *et al.*, 1998; Silva *et al.*, 2017). Esta transgresión continuó de forma más atenuada

hasta alcanzar aproximadamente el nivel del mar actual hacia los 5 ka BP en esta área (Boski *et al.*, 2002). Finalmente, la evolución vertical de F3 supondría un tránsito progresivo desde medios mesomareales (subfacies F3a) hasta zonas de marisma (subfacies F3b), con una conexión mareal decreciente, ya muy limitada en F3c. Ejemplos similares han sido descritos en otros testigos de este estuario (Arroyo *et al.*, 2021b). Los últimos 0,6 m del testigo PF están constituidos por un relleno antrópico arenoso de finales del siglo XX (F4).

4.2. Plata y bismuto como trazadores de episodios de contaminación histórica

Estos metales presentan bajas concentraciones en F1 y F2. El primer incremento detectado (Fig. 2; muestras PF-12 a PF-10; 6,2-5,8 m) coincidiría con el inicio de las explotaciones mineras en este sector durante el tercer milenio antes de nuestra era (~4.5 ka BP) y

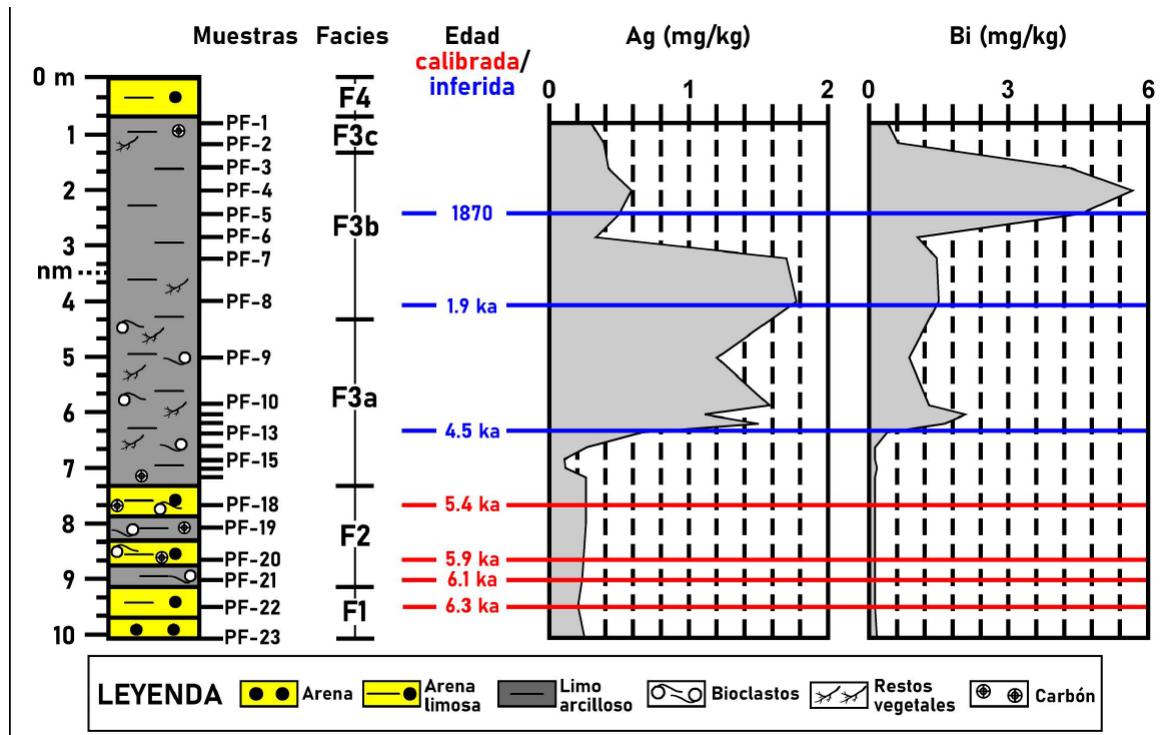


Figura 2: Testigo PF. Sedimentología, datación y análisis geoquímico (Ag y Bi).

Figure 2: Core PF. Sedimentology, dating and geochemical analysis.

el comienzo de la fundición de plata entre el Bronce Inicial y Bronce Medio (3,8-3,2 ka BP) en esta área (Davis *et al.*, 2000; Nocete *et al.*, 2008). Durante los siguientes milenios, la explotación de los recursos mineros de la Faja Pirítica también se manifiesta en el testigo PF (F3a: muestra PF-9), de forma que se mantienen concentraciones más altas tanto de Ag ($1,2 \text{ mg kg}^{-1}$) como de Bi ($0,89 \text{ mg kg}^{-1}$) en relación con F1 y F2. En esta zona, el Bronce Final (3,2-2,9 ka BP) asistió a un gran florecimiento minero-metalúrgico (Salkield, 1987).

Las máximas concentraciones de plata medidas en la transición entre F3a y F3b se asociarían a la explotación minera intensiva durante la época romana, y especialmente en los primeros siglos de nuestra era. Durante esta época, se intensificó la búsqueda y extracción de plata a partir de los suelos jarosíticos (Olías y Nieto, 2012). En los siguientes 1.500 años, se produjo una decadencia de la actividad minera, que puede correlacionarse con la disminución en los contenidos metálicos del tramo superior de F3b.

Entre 1870 y 1950 tuvo lugar un fuerte impulso de la minería de sulfuros masivos polimetálicos en la FPI. La incidencia de esta nueva fase en la contaminación metálica del estuario de los ríos Tinto y Odiel se refleja en las máximas concentraciones de Bi de todo el testigo PF a techo de F3b y un leve incremento en Ag. Estos máximos contenidos en metales también han sido hallados en otros testigos de este estuario durante este periodo (Van Geen *et al.*, 1997; Ruiz *et al.*, 2008). En el último tercio del siglo XX se observa una fuerte crisis y decadencia del sector minero, con una disminución progresiva de la producción de cobre y el cierre de la práctica totalidad de las minas (Harvey, 1981; Olías *et al.*, 2010). Esta regresión minera tuvo su incidencia en la disminución de las concentraciones tanto de Ag como especialmente de Bi en F3c, que coinciden con una disminución de la conexión mareal y la implantación de marismas en este sector estuarino. La polución industrial de finales del siglo XX no afectó a este sector, al encontrarse fuera del rango mareal (Campos, 2020).

5. Conclusiones

El análisis geoquímico (Ag y Bi) del testigo PF registra el impacto de los distintos episodios históricos de actividad minera en la contaminación de los sedimentos del estuario medio del río Tinto. Sus sedimentos aluviales basales y los depósitos bioclásticos suprayacentes, procedentes de la inundación marina durante el máximo transgresivo holoceno, presentan muy bajas concentraciones de estos metales. El inicio de la actividad minera ($\sim 4,5 \text{ ka BP}$) y de las labores de fundición de plata durante la Edad de Bronce ocasionaron un notable incremento relativo de las concentraciones de Ag (entre cinco y siete veces) y Bi (hasta un orden de magnitud) en los sedimentos estuarinos durante este periodo. En relación a la plata, estos contenidos aumentan durante el periodo de máxima explotación minera romana (siglos I-II DC), coincidiendo con la explotación de suelos jarosíticos. Posteriormente, la decadencia de la actividad minera ocasiona una disminución en los niveles de ambos metales, para incrementarse finalmente de forma notable para el Bi (hasta 30 veces en relación a los sedimentos aluviales o marinos basales) durante la minería intensiva desarrollada a partir de la segunda mitad del siglo XIX. En consecuencia, el análisis de las variaciones geoquímicas verticales de ambos metales, unido a la interpretación sedimentaria de las facies presentes y al análisis histórico del sector estudiado, constituyen una valiosa herramienta para detectar los episodios principales de contaminación durante los últimos 4.500 años en este sector suratlántico peninsular.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado principalmente por el Ayuntamiento de Palos de la Frontera, dentro del proyecto de investigación y recuperación del Puerto Histórico de Palos de la Frontera. Ha sido desarrollado también dentro de los siguientes proyectos: a) proyecto DGYCIT CTM2006-06722/MAR; b) proyecto DGYCIT CGL2006-01412; c) Del Atlántico al

Tirreno. Los puertos hispanos y sus relaciones comerciales con Ostia Antica. DEATLAN-TIR II - HAR2017-89154-P - (Plan Nacional de I+D+i); y d) proyecto FEDER 2014-2020 UHU-1260298. Otros fondos han procedido de la Junta de Andalucía (grupos HUM-132, RNM-238, and RNM-293). Es una contribución al Centro de Investigación en Patrimonio Histórico, Cultural y Natural (CIPHNCN) de la Universidad de Huelva.

Bibliografía

- Ahn, H.S., Lim, J., Kim, S.W. (2021). Magnetic Properties of a Holocene Sediment Core from the Yeongsan Estuary, Southwest Korea: Implications for Diagenetic Effects and Availability as Paleoenvironmental Proxies. *Frontiers in Earth Science*, 9, 593332. <https://doi.org/10.3389/feart.2021.593332>
- Arroyo, M., Ruiz, F., Campos, J.M., Bermejo, J., González-Regalado, M.L., Rodríguez Vidal, J., Cáceres, L.M., Olías, M., Abad, M., Izquierdo, T., Gómez, P., Toscano, A., Romero, V., Gómez, G. (2021a). Where did Christopher Columbus start?. The estuarine scenario of a historical date. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 250, 107162. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2020.107162>
- Arroyo et al. (2021b). Natural and anthropic pollution episodes during the Late Holocene evolution of the Tinto River estuary (SW Spain). *Scientia Marina*, 85, 113-123.
- Arteaga, C., Blázquez, J., Roldán, L. (2015). Consideraciones paleogeográficas en la bahía de Algeciras. Acerca de un posible tsunami en la Carteia romana (San Roque, Cádiz). *Cuaternario y Geomorfología*, 29, 137-156. <https://doi.org/10.17735/cyg.v29i1-2.31978>
- Boehnert, S., Ruiz, S., Fox, B.R.S., Yokoyama, Y., Hebbeln, D. (2020). Historic development of heavy metal contamination into the Firth of Thames, New Zealand. *Geo-Marine Letters*, 40, 149-165. <https://doi.org/10.1007/s00367-019-00597-9>
- Borrego, J. (1992). *Sedimentología del estuario del río Odiel (Huelva, SO España)*. Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla, 296 pp.
- Borrego, J., Morales, J.A., Pendón, J.G. (1993). Elementos morfodinámicos responsables de la evolución reciente del estuario bajo del río Guadiana (Huelva). *Geogaceta*, 11, 86-89.
- Borrego, J., Morales, J.A., Pendón, J.G. (1994). *Holocene estuarine facies along the mesotidal coast of Huelva, south-western Spain*. In: Fleming, B.W., Bartoloma, A. (Eds.), *Tidal Signatures in Modern and Ancient Sediments*, 151-170. Hoboken, New Jersey: International Association of Sedimentologists, Wiley-Blackwell. <https://doi.org/10.1002/9781444304138.ch10>
- Boski, T., Moura, D., Veiga-Pires, C., Camacho, S., Duarte, N.R., Scott, D.B., Fernandes, S.G. (2002). Postglacial sea-level rise and sedimentary response in the Guadiana Estuary, Portugal/Spain border. *Sedimentary Geology*, 150, 103-122. [https://doi.org/10.1016/S0037-0738\(01\)00270-6](https://doi.org/10.1016/S0037-0738(01)00270-6)
- Cáceres, L.M. (1995). *Geomorfología del sector occidental de la Depresión del Guadalquivir (Huelva)*. Tesis Doctoral, Universidad de Huelva, 245 pp.
- Campos, J.M. (2020). *Síntesis final: el Puerto Histórico de Palos. Ubicación, estructura y evolución*. En: Campos, J. M. (ed.), *La recuperación geoarqueológica del puerto histórico de Palos de la Frontera (ss. XIV-XVI). Medio natural e instalaciones portuarias*, 267-278. Huelva: Excmo. Ayuntamiento de Palos de la Frontera, Universidad de Huelva.
- Cánovas, C.R. (2008). *La calidad del agua de los ríos Tinto y Odiel. Evolución temporal y factores condicionantes de la movilidad de los metales*. Tesis Doctoral, Universidad de Huelva, 425 pp.
- Caporizzo, C., Gracia, F.J., Aucelli, P.C., Barbero, L., Martín-Puertas, C., Lagóstena, L., Ruiz, J.A., Alonso, C., Mattei, G., Galán-Ruffoni, I., López-Ramírez, J.A., Higuera-Milena, A. (en prensa). Late-Holocene evolution of the Northern Bay of Cádiz from geomorphological, stratigraphic and archaeological data. *Quaternary International*.
- Dabrio, C.J., Zazo, C., Lario, J., Goy, J.L., Sierro, F.J., Borja, F., González, J.A., Flores, J.A. (1998). Sequence stratigraphy of Holocene incised-valley fills and coastal evolution in the Gulf of Cádiz (southern Spain). *Geologie en Mijnbouw*, 77, 263-281. <https://doi.org/10.1023/A:1003643006015>
- Davis, R.A., Welty, A.T., Borrego, J., Morales, J.A., Pendón, J.G., Ryan, J.G. (2000). Rio Tinto estuary (Spain): 5000 years of pollution. *Environmental Pollution*, 39, 1107-1116. <https://doi.org/10.1007/s002549900096>
- Dolor, M.K., Helz, G.R., McDonough, W.F. (2012). Cause of the chalcophile trace element enri-

- chments marking the Holocene to Anthropocene transition in northern Chesapeake Bay sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 82, 79-91. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.06.040>
- Gómez, G. (2017). *Guía de los moluscos marinos de Huelva y el Golfo de Cádiz*. Diputación de Huelva, 300 pp.
- Harvey, C.E. (1981). *The Rio Tinto Company: An economic history of a leading international mining concern, 1873-1954*. Penzance, United Kingdom, A. Hodge, 390 pp.
- Irabien, M. J., Cearreta, A.; Gómez-Arozamena, J.; García-Artola, A. (2020). Holocene vs Anthropocene sedimentary records in a human-altered estuary: The Pasaia case (northern Spain). *Marine Geology*, 429, 106292. <https://doi.org/10.1016/j.margeo.2020.106292>
- Job, T., Penny, D., Morgan, B., Hua, Q., Gadd, P., Zawadzki, A. (2020). Multi-stage Holocene evolution of the River Murray Estuary, South Australia. *The Holocene*, 31, 50-65. <https://doi.org/10.1177/0959683620961487>
- Leblanc, M., Morales, J.A.; Borrego, J., Elbaz-Poulichet, F. (2000). 4500-year-old mining pollution in Southwestern Spain: Long-term implications for modern mining pollution. *Economic Geology*, 95, 655-662. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.95.3.655>
- Martins, J.M.M., Soares, A.M.M. (2013). Marine radiocarbon reservoir effect in Southern Atlantic Iberian coast. *Radiocarbon*, 55, 1123-1134. <https://doi.org/10.1017/S0033822200048037>
- May, S. M., Norpoth, M., Pint, A., Shumilovskikh, L., Brill, D., Rixhon, G., Moret, P., Graumira, I., García-Jiménez, I., León-Martín, C., Reicherter, K., Brückner, H. (2021). Mid- to late Holocene environmental changes and human-environment interactions in the surroundings of La Silla del Papa, SW Spain. *Geoarcheology*, 2021, 1-28. <https://doi.org/10.1002/gea.21846>
- Nocete, F., Queipo, G., Sáez, R., Nieto, J. M., Inacio, N., Bayona, M.R., Peramo, A., Cruz-Auñón, R. (2008). Specialised copper industry in the political centres of the Guadalquivir Valley during the Third Millennium BC: The smelting quarter of Valencina de la Concepción, Sevilla, Spain (2750-2500 BC). *Journal of Archaeological Sciences*, 35, 717-732. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2007.05.019>
- Olías, M., Nieto, J.M. (2012). El impacto de la minería en los ríos Tinto y Odiel a lo largo de la historia. *Revista de la Sociedad Geológica de España*, 25, 177-192.
- Olías, M., Nieto, J.M., Sarmiento, A.M., Ruiz, C. (2010). *La contaminación minera de los ríos Tinto y Odiel*. Universidad de Huelva, 166 pp.
- Pozo, M., Ruiz, F., González-Regalado, M.L., Carretero, M.I., Monge, G., Rodríguez Vidal, J., Cáceres, L.M., Abad, M., Tosquella, J., Izquierdo, T., Muñoz, J.M., Prudencio, M.I., Dias, M.I., Marques, R., Gómez, P., Toscano, A., Romero, V., Arroyo, M. (2020). The origin and evolution of Late Holocene tsunamiites in the Doñana National Park (SW Spain): trace elements as geochemical proxies. *Minerals*, 10, 956. <https://doi.org/10.3390/min10110956>
- Ruiz, F., Borrego, J., González-Regalado, M.L., López González, N., Carro, B., Abad, M. (2008). Impact of millennial mining activities on sediments and microfauna of the Tinto River estuary (SW Spain). *Marine Pollution Bulletin*, 56, 1258-1264. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2008.04.036>
- Ruiz, F., Rodríguez Vidal, J., Cáceres, L.M., Olías, M., González-Regalado, M.L., Campos, J.M., Bermejo, J., Abad, M., Izquierdo, T., Carretero, M.I., Pozo, M., Monge, G., Tosquella, J., Prudencio, M.I., Dias, M. I., Marques, R., Gómez, P., Toscano, A., Romero, V. (2020). Silver and copper as pollution tracers in Neogene to Holocene estuarine sediments from southwestern Spain. *Marine Pollution Bulletin*, 150, 110704. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.110704>
- Sáez, R., Pascual, E., Toscano, M., Almodóvar, G. R. (1999). The Iberian Type of volcano-sedimentary massive sulphide deposits. *Mineralium Deposita*, 34, 549-570. <https://doi.org/10.1007/s001260050220>
- Salkield, L.U., (1987). *A technical history of the Rio Tinto mines: some notes on exploitation from pre-Phoenician times to the 1950s*. The Institute of Mining and Metallurgy, Londres, 114 p. <https://doi.org/10.1007/978-94-009-3377-4>
- Silva, P.G., Bardají, T., Roquero, E., Baena-Preysler, J., Cearreta, A., Rodríguez-Pascua, M.A.; Rosas, A. Zazo, C., Goy, J.L. (2017). El Periodo Cuaternario: La Historia Geológica de la Prehistoria. *Cuaternario y Geomorfología*, 31, 113-154. <https://doi.org/10.17735/cyg.v31i3-4.55588>
- Van Geen, A., Adkins, J.F., Boyle, E.A., Nelson, C.H., Palanques, A. (1997). A 120 yr record of widespread contamination from mining of the Iberian pyrite belt. *Geology*,

25, 291-294. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1997\)025<0291:AYROWC>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1997)025<0291:AYROWC>2.3.CO;2)

Yan, D., Wünnemann, B., Gao, S., Zhang, Y. (2020). Early Holocene tidal flat evolution in a western embayment of East China Sea, in

response to sea level rise episodes. *Quaternary Science Reviews*, 250, 106642. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2020.106642>

Recibido el 3 de mayo de 2021

Aceptado el 8 de junio de 2021