

# Comportamiento de los metales en un estuario afectado por drenaje ácido de mina durante un ciclo mareal (estuario del Río Tinto, SO España)

*Metals behaviour in an estuary affected by acid mine drainage during a tidal cycle (Tinto River estuary, SW Spain)*

Laura Sánchez López<sup>1\*</sup>, Jonatan Romero-Matos<sup>1</sup>, Rafael Pérez-López<sup>1</sup>, Carlos Ruiz Cánovas<sup>1</sup>, María Dolores Basallote<sup>2</sup>, Maira Castellanos Vásquez<sup>1</sup> y Gerardo Amaya Yaegy<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Ciencias de la Tierra y Centro de Investigación en Recursos Naturales Salud y Medioambiente (RENSMA), Universidad de Huelva, Campus "El Carmen", 21071 Huelva, España. \*[laura.sanchez@dct.uhu.es](mailto:laura.sanchez@dct.uhu.es); [jonatan.romero@dct.uhu.es](mailto:jonatan.romero@dct.uhu.es); [rafael.perez@dgeo.uhu.es](mailto:rafael.perez@dgeo.uhu.es); [carlos.ruiz@dgeo.uhu.es](mailto:carlos.ruiz@dgeo.uhu.es).

<sup>2</sup> Departamento de Ecología y Gestión Costera, Instituto de Ciencias Marinas de Andalucía (ICMAN), Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), 11510, Puerto Real, Cádiz, España. [maria.basallote@dct.uhu.es](mailto:maria.basallote@dct.uhu.es)

\*Autor de correspondencia

## ABSTRACT

The Tinto River estuary is severely affected by acid mine drainage. In this work, the behaviour of metals in the particulate and dissolved phases during the mixing of acid fluvial water and alkaline sea water throughout a tidal cycle is studied. The pH values ranged from 4.0 at ebb tide to 6.3 at high tide. During the rise of the tides there is an intense precipitation of mineral phases of Fe and Al that may remove As from solution and to a lesser extent Cu, Y and REE respectively. The previously retained As increases its proportion in the dissolved phase above pH ~ 5.4 probably due to desorption processes. Other elements such as Co, Cd, Ni, and Zn are found mainly in the dissolved phase, which shows quasi-conservative behaviour. During low tide the concentrations in solution of all elements analysed increase due to the greater fluvial influence; however, As concentrations also increase during high tide, evidencing desorption processes at pH values close to neutrality. Understanding the sorption/desorption processes in estuaries is essential to predict the behaviour of metals in these environments.

**Key-words:** Acidic waters, Metal fate, Sorption/desorption, Seawater mixing.

## RESUMEN

El estuario del Río Tinto está gravemente afectado por drenaje ácido de mina. En este trabajo se estudia el comportamiento de los metales en las fases particulada y disuelta durante la mezcla de agua ácida fluvial y agua alcalina de mar a lo largo de un ciclo mareal. Los valores de pH oscilaron entre 4,0 con la bajamar y 6,3 con la pleamar. Durante la subida de la marea se produce una intensa precipitación de fases minerales de Fe y Al que pueden retirar de la disolución As y parte del Cu, Y y REE respectivamente. El As previamente retenido aumenta su proporción en la fase disuelta por encima de pH ~ 5,4 probablemente debido a procesos de desorción. Otros elementos como Co, Cd, Ni, y Zn se encuentran principalmente en la fase disuelta mostrando un comportamiento cuasi-conservativo. Durante la bajamar las concentraciones en disolución de todos los elementos analizados aumentan por la mayor influencia fluvial; sin embargo, las concentraciones de As aumentan también durante la marea alta evidenciando los procesos de desorción a valores de pH cercanos a la neutralidad. Comprender los procesos de sorción/desorción en estuarios es indispensable para predecir el comportamiento de los metales en estos medios.

**Palabras clave:** Aguas ácidas, destino de los metales, Adsorción/desorción, Mezcla de agua de mar.

Geogaceta, 75 (2024), 87-90

<https://doi.org/10.55407/geogaceta100891>

ISSN (versión impresa): 0213-683X

ISSN (Internet): 2173-6545

Fecha de recepción: 10/07/2023

Fecha de revisión: 24/10/2023

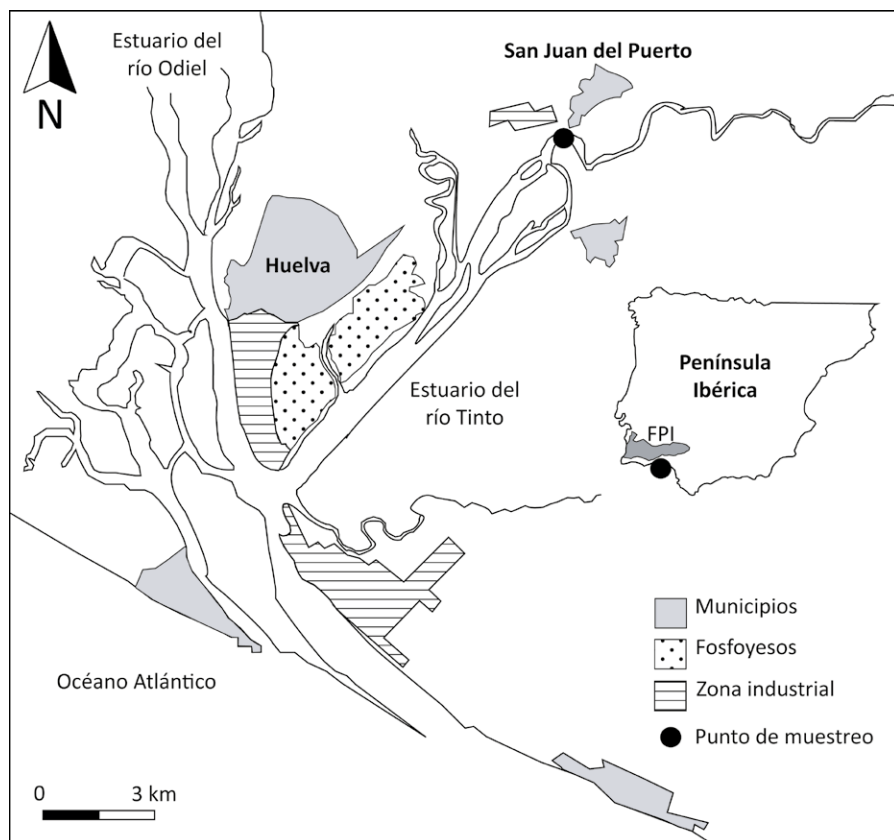
Fecha de aceptación: 24/11/2023

## Introducción

Los estuarios son sistemas de transición entre los ecosistemas de agua dulce y marinos donde una gran cantidad de contaminantes terrestres generados por las actividades humanas migran continuamente alcanzando el océano. El estuario de la Ría de Huelva está considerado como uno de los sistemas estuarinos más contaminados del mundo (Pérez-López *et al.*, 2011; Cánovas, C.R. *et al.*, 2022). Está formado por la confluencia de los ríos Tinto y Odiel que drenan los materiales de la Faja

Pirítica Ibérica (FPI), uno de los mayores yacimientos de sulfuros del mundo explotados desde la antigüedad. La oxidación de los residuos generados durante la actividad minera ha provocado una intensa contaminación de ambos ríos por Drenaje Ácido de Mina (AMD) transportando altas concentraciones de sulfatos, metales y metaloides al estuario (Nieto *et al.*, 2013). Se estima que ambos ríos aportan al estuario el 17,2% del Cu y el 59,9% del Zn del total de metales transferidos a escala global desde los continentes a los océanos (Oliás *et al.*, 2006).

En la Ría de Huelva, tiene lugar la neutralización de la acidez y el desencadenamiento de reacciones geoquímicas que condicionan el comportamiento de los contaminantes en la transición estuarina hacia el océano Atlántico. Durante la neutralización tiene lugar la floculación de material particulado (schwertmannita  $[\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_n \cdot n\text{H}_2\text{O}]$  y basaluminita  $[\text{Al}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ ) por precipitación química. Ambos precipitados recién formados son minerales poco cristalinos y metaestables que desempeñan un papel importante en la eliminación de conta-



**Fig. 1.- Localización geográfica del punto de muestreo en el estuario del Río Tinto.**

*Fig. 1.- Geographical setting of the sampling point at the River Tinto estuary.*

minantes (e.g., Lozano *et al.*, 2020). El proceso de neutralización de acidez en la Ría de Huelva durante dicha mezcla ya ha sido observado en estudios hidrogeoquímicos previos (e.g. Asta *et al.*, 2015). Esclarecer estos procesos es crucial para evaluar la transferencia real de la contaminación al Océano Atlántico. Además, es relevante para comprender la vulnerabilidad de las zonas estuarinas en un más que probable escenario de aumento del nivel del mar en las próximas décadas como consecuencia del cambio climático (Kerl *et al.*, 2023). Como novedad con respecto a estudios anteriores, el presente trabajo se centra en datos obtenidos de un muestreo puntual de alta resolución temporal que permita discernir con claridad el conjunto de procesos geoquímicos que controlan el comportamiento de los contaminantes. Los resultados servirían para desarrollar un modelo geoquímico que sea capaz de predecir el comportamiento de los metales ante futuras oscilaciones del nivel del mar.

## Material y métodos

El punto de muestreo se sitúa en el embarcadero de San Juan del Puerto (Huelva), en el dominio fluvial del estua-

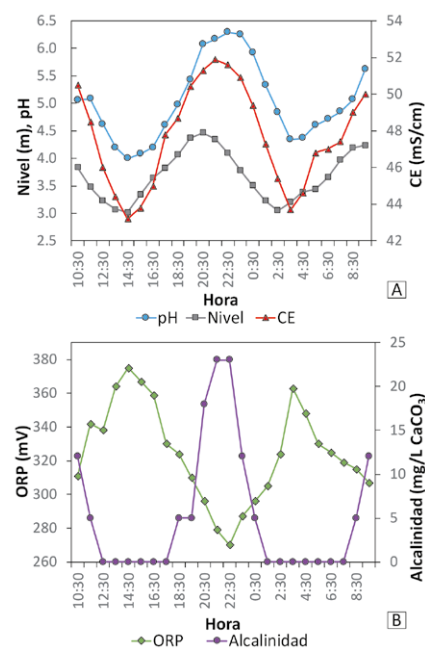
rio del Río Tinto (coordenadas 37°18'18", -6°51'0") (Fig. 1). El muestreo se realizó el 29/03/2023 con un coeficiente mareal de 26-30, considerado como bajo para este estuario. Con el fin de estudiar la mezcla progresiva de agua fluvial y agua mareal, las muestras se tomaron utilizando un automuestreador (Teledyne ISCO) programado con una frecuencia de una hora durante 24 horas, registrando varios ciclos mareales completos. Para evitar la contaminación cruzada se programaron secuencias de purga entre ciclos de bombeo. El automuestreador está equipado con 24 botellas de polietileno de 1L que fueron previamente lavadas con HNO<sub>3</sub> al 10% (v/v).

Para cada muestra, se midieron pH, temperatura, potencial redox (ORP) y conductividad eléctrica (CE) utilizando un electrodo multiparamétrico portátil Crison®. La alcalinidad se determinó mediante CHEMetrics® Total Titrets®, con un rango de 10-100 o 100-1000 mg L<sup>-1</sup> equivalentes de CaCO<sub>3</sub>. Adicionalmente, se monitorearon temperatura, CE y nivel *in situ* mediante sensores en una estación remota Hobolink Data logger RX3000 instalada en el mismo punto del estuario. Todas las muestras se filtraron a través de filtros de 0,45 µm y se acidularon con

HNO<sub>3</sub> suprapuro. Asimismo, se tomaron muestras brutas para determinar la proporción de metales asociada al material particulado. Los análisis químicos para la determinación de elementos traza y mayoritarios se realizaron mediante ICP-MS e ICP-OES.

## Resultados y discusión

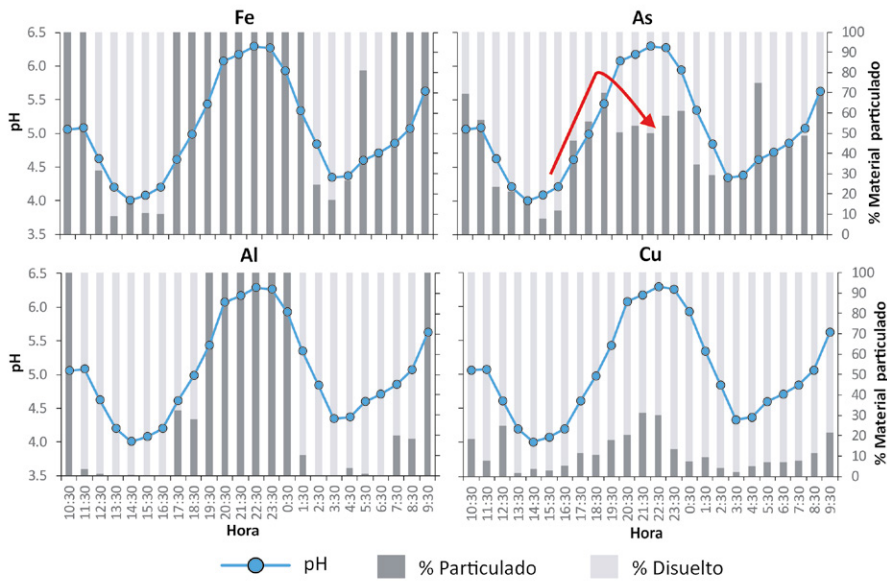
Los valores de pH y CE oscilaron entre 4,0 y 6,3 y entre 43,2 y 51,9 mS cm<sup>-1</sup>, respectivamente; registrándose los valores más elevados durante la pleamar debido a la mayor influencia de agua de mar (Fig. 2A). Los valores de alcalinidad aumentan con la pleamar hasta valores de 23 mg L<sup>-1</sup> y, al bajar la marea, la mayor proporción de agua ácida del río provoca el agotamiento total de la alcalinidad y una disminución drástica del pH, lo que favorece la solubilidad de los metales. En este momento del ciclo se registran los valores más elevados de ORP (Fig. 2B).



**Fig. 2.- A) Evolución del pH, nivel del mar y CE durante el muestreo. B) Evolución del ORP y la alcalinidad durante el muestreo.**

*Fig. 2.- A) Evolution of pH, sea level and EC during sampling. B) Evolution of ORP and alkalinity during sampling.*

El progresivo aumento del pH durante el ascenso de la marea induce la precipitación de fases de Fe y Al, probablemente schwertmannita, que retira Fe(III) y As del agua, y basaluminita, que elimina Al y parte de Cu, REE y Y, como se ha observado en otros estudios (e.g.



**Fig. 3.- Evolución del pH y la proporción de material particulado de Fe, As, Al y Cu durante el muestreo.**

*Fig. 3.- Evolution of the pH and the proportion of particulate matter of Fe, As, Al and Cu during sampling.*

Pérez-López *et al.*, 2023). Se observa un cambio brusco en la proporción de Fe asociado al material particulado a  $pH > 4,5$  donde pasa de estar entre un 10 y 20% en la fase disuelta al 100% en la fase sólida. Lo mismo ocurre con el Al, pero a  $pH > 5,3$  (Fig. 3).

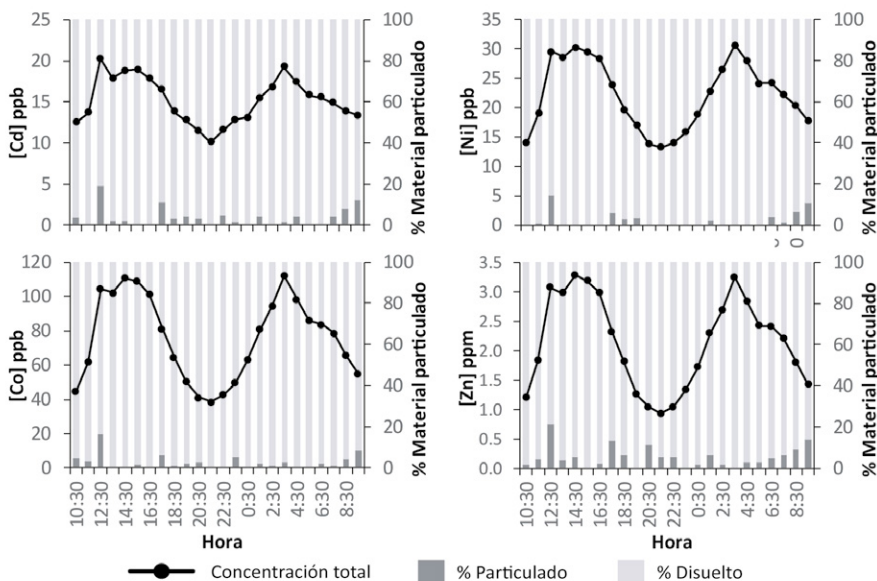
El As se retira de la disolución junto con el Fe al comienzo de la marea alta, sin embargo, a  $pH > 5,4$  se observa un aumento del 20% en disolución (Fig. 3) probablemente relacionado con procesos de desorción debidos al cambio del punto de carga cero de la schwertmannita

en ambientes alcalinos. Durante la neutralización del agua ácida del Río Tinto, al superarse valores en torno a  $pH 5$ , la superficie de la schwertmannita se carga negativamente. Dado que, de acuerdo con los modelos termodinámicos, la principal especie acuosa de As es un oxianión con carga negativa ( $H_2AsO_4^-$ ) se espera su desorción (Pérez López *et al.*, 2023).

Durante la pleamar aumenta la proporción de Cu en el material particulado, aunque durante el ciclo se encuentra mayormente en la fase disuelta (Fig. 3). El Y y REE se comportan de igual forma.

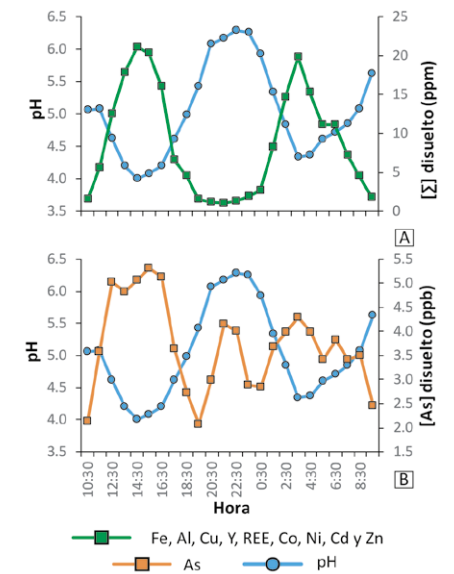
Otros elementos como Co, Cd, Ni, y Zn se encuentran en la fase disuelta en más de un 90% en las 24 muestras recogidas, mostrando un comportamiento casi-conservativo. Sus concentraciones disminuyen ligeramente durante la marea alta por dilución (Fig. 4).

Respecto a las concentraciones en disolución de Fe, Al, Cu, Y, REE, Co, Ni, Cd y Zn, éstas aumentan con la marea baja al haber mayor influencia fluvial (Fig 5A). Durante la pleamar sus concentraciones disminuyen por precipitación mineral y/o dilución. Sin embargo, las concentraciones de As disminuyen drásticamente al comienzo de la marea alta y luego vuelven a aumentar durante la pleamar (Fig. 5B). Este hecho evidencia el proceso de desorción anteriormente explicado que se produce a valores de pH cercanos a la neutralidad. El As es desorbido en la parte baja del estuario donde se alcanzan valores de pH cercanos a la neutralidad y debe ser transportado aguas arriba durante la subida de la marea.



**Fig. 4.- Evolución de las concentraciones totales y la proporción de material particulado de Cd, Co, Ni y Zn.**

*Fig. 4.- Evolution of total concentrations and particulate matter proportion of Cd, Co, Ni and Zn.*



**Fig. 5.- A) Evolución del pH y el sumatorio de las concentraciones en disolución de Fe, Al, Cu, Y, REE, Co, Ni, Cd y Zn durante el muestreo. B) Evolución de [As] disuelto durante el muestreo. Ver figura en color en la web.**

*Fig. 5.- A) Evolution of the pH and the sum of the concentrations in solution of Fe, Al, Cu, Y, REE, Co, Ni, Cd and Zn during sampling. B) Evolution of dissolved [As] during sampling. See color figure in the web.*

### Conclusiones

En la Ría de Huelva, durante la pleamar se produce la mezcla de agua ácida con agua de mar y se registran las mayores proporciones de material particulado. En este momento del ciclo mareal

precipitan fases minerales de Fe y Al que retienen otros metales (i.e. As y Cu, Y, y REE, respectivamente) actuando como sumideros de la contaminación. Sin embargo, la concentración de As disuelto aumenta a  $\text{pH} > 5,4$  posiblemente debido a procesos de desorción. Se debe prestar especial atención a los elementos cuasi-conservativos como Cd, Co, Ni o Zn ya que la carga del Tinto en estos metales llegaría prácticamente toda al océano Atlántico. Comprender los procesos de sorción/desorción en estuarios es esencial para predecir el comportamiento de los metales en estos ambientes.

### Contribución de los autores

Laura Sánchez López: Estructura del trabajo, redacción borrador original, metodología, adquisición de datos, edición, figuras, investigación/análisis, coordinación. Jonatan Romero-Matos: adquisición de datos, edición y revisión del manuscrito. Rafael Pérez-López: estructura del trabajo, edición, revisión del manuscrito, coordinación y supervisión. Carlos Ruiz Cánovas: metodología, edición y

revisión del manuscrito. María Dolores Basallote: metodología, edición y revisión del manuscrito. Maira Castellanos Vásquez: metodología. Gerardo Amaya Yaeggy: metodología.

### Agradecimientos

El presente trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación español en el marco del proyecto de investigación TRAMPA (PID2020-119196RB-C21) y cofinanciado con fondos FEDER a través del proyecto LIFEWATCH-INDALO.

### Referencias

Asta, M.P., Calleja, M.L., Pérez-López, R. y Auqué, L.F. (2015). *Marine Pollution Bulletin*, 91, 295–305. <https://doi.org/f64magg>

Cánovas, C. R., Basallote, M. D., Macías, F., Freydier, R., Parviainen, A., y Pérez-López, R. (2022). *Environmental Pollution*, 306, 119448. <https://doi.org/kxxz>

Kerl, C.F., Basallote, M.D., Käberich, M., Oldani, E., Cerón Espejo, N. P., Colina Blanco, A. E., Ruiz Cánovas, C., Nieto, J.M., y Planer-Friedrich, B.P. (2023). *Science of The Total Environment*, 873, 162354. <https://doi.org/kh9c>

Lozano, A., Ayora, C., Macías, F., León, R., Gimeno, M. J., y Auqué, L. (2020). *Journal of Geochemical Exploration*, 216, 106577. <https://doi.org/kh88>

Nieto, J. M., Sarmiento, A. M., Canovas, C. R., Olias, M., y Ayora, C. (2013). *Environmental Science and Pollution Research*, 20, 7509–7519. <https://doi.org/f5fbz2>

Olias M., Cánovas C, Nieto J.M., y Sarmiento A.M. (2006). *Applied Geochemistry*, 21, 1733-1749. <https://doi.org/chjt5n>

Pérez-López, R., Millán-Becerro, R., Basallote, M. D., Carrero, S., Parviainen, A., Freydier, R., Macías, F., y Cánovas, C. R. (2023). *Marine Pollution Bulletin*, 187, 1–10. <https://doi.org/kh87>

Pérez-López, R., Nieto, J. M., López-Cascajosa, M. J., Díaz-Blanco, M. J., Sarmiento, A. M., Oliveira, V., y Sánchez-Rodas, D. (2011). *Marine Pollution Bulletin*, 62, 405–411. <https://doi.org/dv26rt>