

Estudio preliminar sobre la respuesta hidrogeoquímica del estuario del río Tinto ante un lavado de sales evaporíticas de origen minero

Preliminar study of the hydrogeochemical response of the Tinto river estuary to a washout of evaporite salts of mining origin

Laura Sánchez-López^{1*}, Jonatan Romero-Matos y Gerardo A. Amaya Yaeggy

¹ Departamento de Ciencias de la Tierra y Centro de Investigación en Recursos Naturales, Salud y Medio Ambiente, Universidad de Huelva, Campus "El Carmen", 21071 Huelva, España.

laura.sanchez@dct.uhu.es, jonatan.romero@dct.uhu.es, gerardo.amaya@dci.uhu.es

*Corresponding author

ABSTRACT

The Tinto River estuary (south-west Spain) is heavily affected by acid mine drainage. This study assesses the impact of an episode of heavy rainfall after a drought with the aim of evaluating the possible effects of evaporitic salt wash-out. During the sampling, a complete tidal cycle was recorded, with the lowest pH values and highest metal(oid) concentrations observed at ebb tide. The results show that elements such as Fe, Al, Cu, Zn and Pb behave in a quasi-conservative manner due to the acidic pH, which hinders the formation of mineralogical phases that favour retention. In contrast, As exhibits a strong partitioning in the particulate phase, probably carried by the river during flooding caused by rainfall. Anomalous high concentrations of Pb were recorded, much higher than those of the other analysed contaminants. The mineralogical characterisation of the particulate material revealed the presence of Fe oxyhydroxysulphates containing As and Pb. It can be concluded that the samples represent the final stage of salt washing out, involving the significant release of metals and acidity into the Atlantic Ocean. This highlights the importance of the process in the discharge of contaminants from mining districts to coastal areas.

Key-words: Tinto River estuary, Acid mine drainage, sulfate salt wash-out, trace metals, dissolved-particulate partitioning.

RESUMEN

El estuario del río Tinto (suroeste de España) está fuertemente afectado por drenaje ácido de mina. Este estudio evalúa el efecto de un episodio de lluvia intensa tras un periodo de sequía con el objetivo de evaluar los posibles efectos de un lavado de sales evaporíticas. Durante el muestreo, se registró un ciclo mareal completo observándose así los valores más bajos de pH y las concentraciones de metal(oid)es más elevadas durante la bajamar. Los resultados muestran que los elementos como Fe, Al, Cu, Zn y Pb se comportan de manera cuasi conservativa debido al pH ácido, que dificulta la formación de fases mineralógicas que favorecen la retención. En contraste el As muestra una fuerte partición en la fase particulada, probablemente arrastrado por el río durante la crecida por lluvias. En particular se registran concentraciones anómalas de Pb, siendo éstas muy elevadas respecto a las concentraciones de los demás contaminantes analizados. La caracterización mineralógica del material particulado reveló presencia de oxihidroxisulfatos de Fe conteniendo de As y Pb. Se concluye que las muestras representan la etapa final del lavado de sales, con una liberación significativa de metales y acidez al océano Atlántico. Esto destaca la importancia del proceso en la descarga de contaminantes desde distritos mineros a zonas costeras.

Palabras clave: Estuario del río Tinto, Drenaje ácido de mina, lavado de sales sulfatadas, metales traza, partición disuelta-particulada.

Geogaceta, 79 (2026), 39-42

<https://doi.org/10.55407/geogaceta117277>

ISSN (versión impresa): 0213-683X

ISSN (Internet): 2173-6545

Fecha de recepción: 18/07/2025

Fecha de revisión: 24/10/2025

Fecha de aceptación: 28/11/2025

Introducción

El estuario de la Ría de Huelva (suroeste de España) se encuentra entre los sistemas estuarinos más contaminados a nivel mundial por drenaje ácido de mina (AMD) (Sánchez-Moyano *et al.*, 2025). Está formado por la confluencia de los ríos Tinto y Odiel, que drenan los residuos generados por la actividad minera en la Faja Pirítica Ibérica (FPI), uno de los yacimientos de sulfuros más extensos y significativos a nivel mundial, cuya explotación se remonta a tiempos antiguos. La disolución oxidativa de los sulfuros contenidos en residuos generados durante la

actividad minera, ha provocado una intensa contaminación de ambos ríos por AMD, presentando valores de pH extremadamente bajos y transportando elevadas concentraciones de sulfatos y metal(oid)es al estuario (Nieto *et al.*, 2013).

El régimen hidrodinámico del estuario de la Ría de Huelva está controlado tanto por la influencia mareal como por la descarga fluvial, lo que determina la movilidad de los contaminantes (Papastolioti *et al.*, 2024). Sin embargo, la carga contaminante que recibe el estuario de la Ría de Huelva está sujeta a una elevada variabilidad estacional. El río Tinto presenta prolongados periodos de sequía

interrumpidos por episodios de precipitación breve, pero de elevada intensidad. Estos eventos son clave en los procesos de movilización de contaminantes hacia el océano Atlántico (Sainz *et al.*, 2004). A pesar de su importancia, estos eventos han sido escasamente documentados en la Ría de Huelva.

Durante los periodos de sequía, como resultado de la intensa evaporación, precipitan sales sulfatadas que se caracterizan por su elevada solubilidad (Basallote *et al.*, 2019). Estudios previos indican que el lavado de estas sales con las primeras lluvias tras la sequía estival provoca una rápida acidificación y libera sulfatos y

contaminantes disueltos que llegan al estuario de la Ría de Huelva (Cánovas *et al.*, 2008; 2010). En este contexto, si bien se han abordado los efectos de este proceso en tramos fluviales del río Tinto, apenas se han abordado sus implicaciones en el estuario.

El objetivo principal de este estudio es evaluar los efectos de una lluvia intensa tras un periodo de sequía en el estuario del río Tinto. Los objetivos específicos incluyen: 1) determinar la partición entre las fases disuelta y particulada; 2) examinar la influencia de las mareas en la variación de los parámetros fisicoquímicos y la movilidad de los contaminantes; y 3) determinar si la respuesta geoquímica se corresponde a un lavado de sales.

Materiales y métodos

El punto de muestreo se sitúa en el dominio fluvial del estuario del río Tinto (37°18'18", -6°51'0"). El muestreo se realizó el 22/01/2024 con un coeficiente mareal alto tras un evento de lluvia intensa producido después de un breve periodo de sequía. 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 30 minutos durante 12 horas, obteniendo 24 muestras y registrando un ciclo mareal completo. Además, se tomó una muestra en el río Tinto previamente a la influencia mareal en Niebla (NBL) (37°21'53", -6°40'26").

Para cada muestra, se midieron pH, temperatura, potencial redox (ORP) y conductividad eléctrica (CE) utilizando un electrodo multiparamétrico portátil Crison®. Todas las muestras se filtraron a través de filtros de 0,45 µm y se acidularon con HNO₃ suprapuro. Asimismo, se tomaron muestras brutas sin filtrar para determinar la proporción de metales asociada a la fase disuelta (%D). Los análisis químicos para la determinación de elementos traza y mayoritarios se realizaron mediante espectrometría de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) y espectrometría de masas (ICP-MS).

El material particulado en suspensión (MPS) en las muestras estuarinas fue determinado mediante el pesaje del material retenido en los filtros de 0,45 µm. Se filtraron 0,5 L de cada muestra y se calculó la concentración de MPS (mg/L).

Posteriormente, el material particulado fue caracterizado mineralógicamente mediante microscopía electrónica de barrido de emisión de campo, con el fin de obtener análisis químicos semicuantitativos e imágenes de alta resolución. Además, se seleccionaron cinco filtros para realizar una digestión semitotal mediante agua regia (HCl:HNO₃, 3:1). Las soluciones resultantes fueron analizadas mediante ICP-OES e ICP-MS.

Resultados y discusión

La Tabla I presenta las concentraciones disueltas de los principales elementos y los parámetros fisicoquímicos correspondientes a Niebla (NBL) y las muestras del estuario del río Tinto (ET 1-24).

	NBL	Estuario río Tinto	
		Promedio	Rango
pH	3,03	3,60	3,19-4,72
CE (mS/cm)	1,18	10,8	1,57-25,5
ORP (mV)	459	401	268-450
Cl ⁻ (mg/L)	46,4	4436	267-10394
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	543	777	415-1361
Fe (mg/L)	63,0	22,2	6,08-34,8
Al (mg/L)	24,0	14,3	3,55-21,2
Cu (mg/L)	189	2,46	1,01-3,69
Zn (mg/L)	32,3	5,34	2,16-8,26
Co (µg/L)	6,01	86,6	48,4-119
Ni (µg/L)	7,30	23,7	14,7-32,9
As (µg/L)	7,67	1,87	0,93-4,47
Cd (µg/L)	29,4	15,6	7,26-23,1
Pb (µg/L)	233	290	98,8-442

Tabla I. Principales elementos y parámetros fisicoquímicos medidos en NBL y muestras estuarinas.

Table I. Main elements and physicochemical parameters measured in NBL and estuarine samples.

En NBL los metal(oid)es analizados estaban presentes predominantemente en la fase disuelta (%D>80), excepto el As cuyo porcentaje en la fase disuelta era del 40%. En comparación con otros muestreos realizados en caudal bajo, las concentraciones fueron más bajas por el efecto dilución de las lluvias, exceptuando Pb cuyas concentraciones fueron muy elevadas (Asta *et al.*, 2015; Papaslioti *et al.*, 2024).

En cuanto a las muestras estuarinas, las oscilaciones de la CE y el pH a lo largo del tiempo reflejan la fase de las mareas, con valores altos correspondientes a la

pleamar y valores bajos correspondientes a la bajamar. La tendencia opuesta se registra en el ORP. Estos valores reflejan la fuerte influencia fluvial en el punto de muestreo (Fig. 1).

Las concentraciones totales y disueltas de elementos mayoritarios (Fe, Al, Cu y Zn) y traza (Co, Ni, As, Cd y Pb) aportados por el río Tinto alcanzan los mayores valores durante la bajamar, cuando predomina la influencia fluvial (Fig. 1). En cambio, durante la pleamar, la mayor proporción de agua marina en el sistema diluye las concentraciones.

Al igual que ocurre en el río, se mantiene el comportamiento cuasi conservativo de los contaminantes, exceptuando As. (%D>70) (Fig. 1). Este patrón es esperable para el Zn, Co, Ni y Cd. Sin embargo, otros estudios (p.ej Sánchez-López *et al.*, 2024) señalan que el Fe, Al, Cu y Pb suelen mostrar un comportamiento no-conservativo, reduciendo su fracción disuelta durante la pleamar cuando el pH supera 4,5. Esta divergencia puede atribuirse a las condiciones marcadamente ácidas registradas en este estudio (pH máximo = 4,7), que limita la formación de fases de Al como la basaluminita, capaces de adsorber Cu (Pérez-López *et al.*, 2023). De igual modo, la baja variabilidad del pH podría restringir la neoformación de minerales de Fe como la schwertmannita, cuya superficie cargada positivamente en medios ácidos reduce la adsorción de Pb.

En contraste, el As se encuentra principalmente asociado a la fase particulada tanto en marea alta como en marea baja. Papaslioti *et al.* (2024) observaron que, durante los periodos posteriores a los episodios de lluvia, el As entra en el estuario ya sorbido en minerales de Fe que son arrastrados por la corriente desde aguas arriba del río Tinto.

Aunque el As se encuentra mayoritariamente asociado a la fracción particulada, se prevé que su desorción ocurra cuando estos materiales alcancen zonas con pH próximo a la neutralidad, liberando concentraciones potencialmente significativas de As en el océano Atlántico. Este comportamiento está controlado por procesos de adsorción-desorción sobre oxihidróxidos de hierro como la schwertmannita, cuyo punto de carga cero se sitúa en torno a un pH de 6–7 (Schoepfer y Burton, 2021). Por debajo de este umbral, la superficie del mineral se encuentra cargada positivamente, favoreciendo la adsorción de especies aniónicas de As; sin embargo, al superar

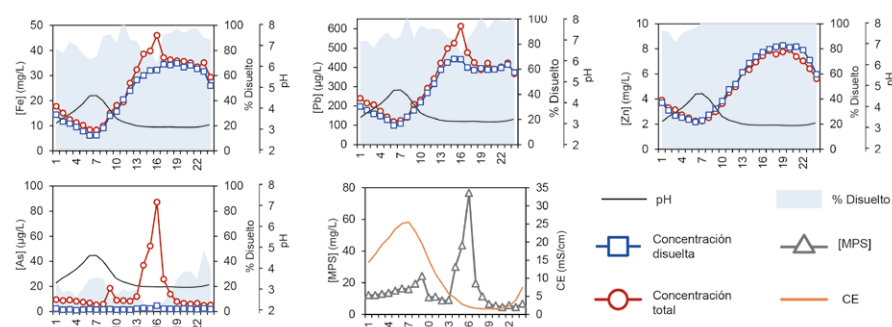


Fig. 1.- Evolución del pH, CE, MPS, elementos seleccionados (Fe, Pb, Zn y As) durante la campaña de muestreo. Ver figura en color en la versión web.

Fig. 1.- Evolution of pH, EC, MPS, selected elements (Fe, Pb, Zn and As) during the sampling campaign. See color figure in the online version.

dicho pH, la carga superficial se invierte, lo cual promueve la liberación del As previamente retenido.

En cuanto a la caracterización del MPS, la concentración máxima se alcanza durante la bajamar. Se produce un abrupto pico en la muestra ET-16 que podría estar asociado a un evento puntual de descarga fluvial (Fig. 1). Este pico de MPS coincide con el pico de As total, evidenciando la fuerte correlación que tiene este elemento con la fase particulada. Las imágenes de microscopía indican que el MPS está principalmente constituido por material detrítico (arcillas, aluminosilicatos) y oxihidroxisulfatos de hierro. Los precipitados de Fe presentan As y Pb adsorbido y/o coprecipitado, coherente con la alta afinidad de estas fases por retener elementos traza (Fig. 2).

En la tabla 2 se representan las concentraciones de los contaminantes para las 5 muestras seleccionadas. Las concentraciones de Fe, As, Pb, Zn, Co, Ni y Cd muestran una correlación negativa con el pH y la CE, evidenciando que estos elementos ingresan en el estuario transportados en el material particulado. En contraste, las concentraciones de Al y Cu presentan una correlación positiva, lo que sugiere un proceso conjunto de re-

tención asociado a la formación de fases minerales de Al. Este comportamiento es coherente con la precipitación de dichas fases una vez superado el efecto tampón del Fe en condiciones de pH superiores a 4,0, favoreciendo así la coprecipitación y/o adsorción de Cu sobre estos minerales neoformados (Pérez-López *et al.*, 2023).

Los datos obtenidos en el presente estudio, correspondientes a muestras recogidas en el estuario del río Tinto, muestran patrones consistentes con las etapas finales del lavado de sales evaporíticas sulfatadas descritas por Cánovas *et al.* (2010) en el curso alto del mismo sistema. En este caso, las concentraciones moderadas de la mayoría de los metales, junto con un pH aún ácido, indican una fase posterior a la disolución inicial de las sales más solubles, cuando el lavado residual continúa, pero las cargas disueltas tienden a disminuir por efecto de dilución. Además, al igual que en el citado estudio, se registra una anomalía en la concentración de Pb. Las concentraciones notablemente elevadas de Pb en la fase disuelta, en contraste con los valores más bajos del resto de metales, sugieren una liberación diferenciada de este elemento durante las etapas finales del pro-

ceso. Cánovas *et al.* (2010) relacionan el enriquecimiento de Pb con el predominio de schwertmannita sobre jarosita en el río Tinto, lo que podría limitar la coprecipitación y/o adsorción eficiente de Pb.

	ET-6	ET-12	ET-14	ET-16	ET-22
MPS (mg/L)	16,4	8,8	30,0	76,8	5,81
pH	4,70	3,37	3,23	3,20	3,20
CE (mS/cm)	25,1	8,47	4,4	2,06	2,35
Fe (mg/g)	6,08	23,9	30,00	32,1	32,6
Al (mg/g)	37,14	8,01	10,9	10,6	9,86
Cu (mg/g)	0,64	0,34	0,44	0,42	0,45
Zn (mg/g)	0,20	0,26	0,34	0,20	0,10
Co (µg/g)	3,18	8,01	9,00	8,23	9,80
Ni (µg/g)	5,59	6,94	13,1	9,49	<LD
As (µg/g)	<LD	<LD	<LD	1297	765
Cd (µg/g)	0,35	0,97	0,78	0,73	1,73
Pb (µg/g)	1078	1413	2452	2401	1186

Tabla II.- Concentración de MPS y de metal(oid)es en unidad de masa. LD = límite de detección.

Table II.- Concentration of MPS and metal(oid)es in unit per mass. LD = detection limit.

Conclusiones

En conjunto, estos resultados indican que las muestras analizadas capturan la fase terminal del proceso de lavado de sales en el estuario, caracterizada por la movilización residual de elementos traza previamente almacenados en fases secundarias. Durante el evento registrado grandes cantidades de acidez y metal(oid)es debieron alcanzar el océano Atlántico, especialmente elementos potencialmente tóxicos como el As y el Pb. Se requiere mayor atención e investigación sobre el impacto de lluvias tras sequías en la dinámica de contaminantes en la Ría de Huelva.

Contribución de los autores

Laura Sánchez-López: estructura del trabajo, metodología, adquisición de datos, figuras, investigación/análisis. Jonatan Romero-Matos: edición, revisión del manuscrito, adquisición de datos. Gerardo A. Amaya-Yaeggy: revisión del manuscrito.

Agradecimientos

Agradecemos sinceramente a los revisores anónimos por sus comentarios y sugerencias, que contribuyeron significativamente a mejorar la calidad del manuscrito.

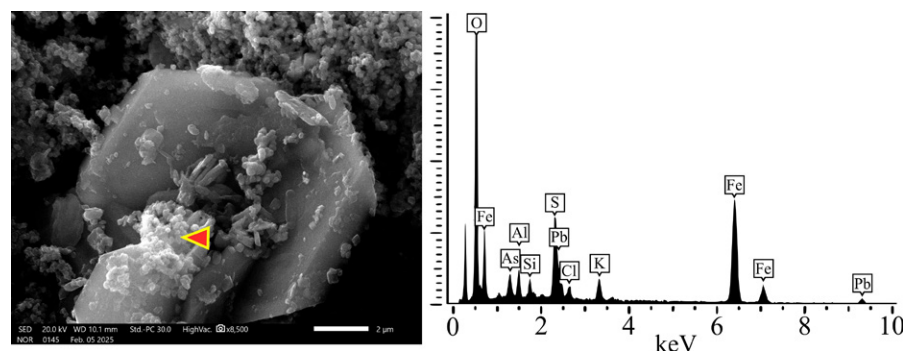


Fig. 2.- Imagen FESEM de precipitado de Fe con As y Pb, acompañada del espectro EDX. Ver figura en color en la versión web.

Fig. 2.- FESEM image of Fe precipitate with As and Pb, accompanied by the EDX spectrum. See color figure in the online version

El trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades español a través del proyecto DYNAMICO (PID2023-151504OB-I00) financiado por MICIU/AEI/10.13039/501100011033. L. Sánchez-López agradece el contrato «Formación de Personal Investigador» (PRE2021-097651) financiado por MCIN/AEI/10.13039/501100011033. J. Romero-Matos agradece el contrato FPU (FPU20/04441) del Ministerio de Educación y Formación Profesional español.

Referencias

- Asta, M.P., Calleja, M.L., Pérez-López, R. y Auqué, L.F. (2015). *Marine Pollution Bulletin*, 91, 295–305. <https://doi.org/f64mvg>
- Basallote, M.D., Cánovas, C.R., Olías, M., Pérez-López, R., Macías, F., Ayora, C., y Nieto, J.M. (2019). *Chemical Geology*, 530, 119339. <https://doi.org/p8hf>
- Cánovas, C. R., Olías, M., Nieto, J. M., y Galván, L. (2010). *Applied Geochemistry*, 25, 288–301. <https://doi.org/d84cnt>
- Cánovas, C.R., Hubbard, C.G., Olías, M., Nieto, J.M., Black, S., y Coleman, M.L. (2008). *Journal of Hydrology*, 350, 24–40. <https://doi.org/cfxkd3>
- 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., Olías, M., y Ayora, C. (2013). *Environmental Science and Pollution Research*, 20, 7509–7519. <https://doi.org/f5fbz2>
- Papassioti, E. M., Giampouras, M., Sánchez-López, L., Basallote, M. D., Freydier, R., Cánovas, C. R., y Pérez-López, R. (2024). *Science of the Total Environment*, 947, 174683. <https://doi.org/n7dv>
- 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>
- Sainz, A., Grande, J.A., y de la Torre, M.L. (2004). *Environmental International*, 30, 557–566. <https://doi.org/csm5k2>
- Sánchez-López, L., Romero-Matos, J., Pérez-López, R., Ruiz Cánovas, C., Basallote, M. D., Castellanos Vásquez, M., y Amaya Yaeggy, G. (2024). *Geogaceta*, 75, 87–90. <https://doi.org/nm7r>
- Sánchez-Moyano, J.E., Rodríguez-Muñoz, D. & García-Asencio, I. (2025) *Estuaries and Coasts* 48, 1. <https://doi.org/pwp2>
- Schoepfer, V. A., y Burton, E. D. (2021). *Earth-Science Reviews*, 221, 103811. <https://doi.org/gqs9td>