# Procesos de Mezcla de un estuario afectado por drenaje de aguas ácidas (Ría de Huelva, España)

Mixing Processes in an estuary affected by acid drainage mine (Ría of Huelva, Spain)

B. Carro, J. Borrego, N. López-González y O. Lozano-Soria

Departamento de Geología, Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Huelva, 21071, Huelva, España. \* berta.carro@dgeo.uhu.es

### **ABSTRACT**

It has studied mixing processes in a estuary affected by AMD during a biannual sampling corresponding to 2003-2004. The mixture between fresh masses waters to pH 2 with marine waters to pH 8 introduces in the system a mixing process salty induced and a mixing process pH induced. A space displacement of the processes in the interior of the estuary has been demonstrated. Thus during dry stations the mixing processes take place in the most internal zones of the estuary, whereas in wet stations, these processes take place towards sectors more outward.

Key words: mixing zone, Water, Acid mine drainage, Odiel and Tinto river estuary.

Geogaceta, 39 (2006), 115-118

ISSN: 0213683X

## Introducción

Por definición un estuario es un cuerpo de agua costero semiconfinado que tiene una conexión abierta con el mar abierto y dentro del cual, el agua de mar es diluida con agua dulce derivada del drenaje terrestre (Pritchard, 1967). Este proceso de mezcla de masas de agua sal inducida ha sido ampliamente estudiado, en base a parámetros que determinan la variación en la salinidad del agua de mezcla. Sin embargo en ciertas circunstancia estos procesos pueden verse fuertemente alterados por la presencia de aportes singulares de agua que se suman a los procesos de mezcla sal inducida. Este es el caso de la Ría de Huelva, este sistema se encuentra afectado por aguas fluviales ácidas procedentes de drenajes ácidos de mina.

El objetivo de este trabajo es caracterizar los procesos de mezcla que tienen lugar en la Ría de Huelva, así como determinar las variaciones espaciales y estacionales de los principales procesos geoquímicos producidos en un sistema estuarino afectado por drenaje ácido de mina.

## Zona de estudio

La Ría de Huelva es un sistema estuarino constituido por la unión de la desembocadura de los ríos Tinto y Odiel, localizada en el noroeste del Golfo de Cádiz. Las cuencas de drenaje de ambos

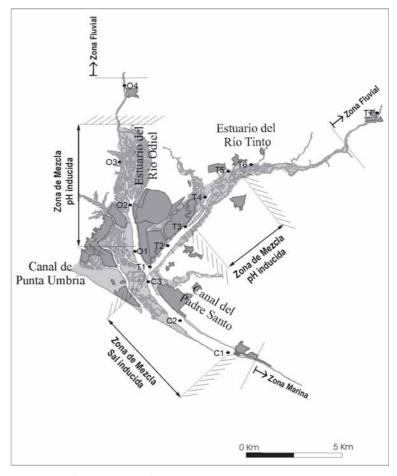


Fig. 1.- Gráficos de evolución longitudinal en valores de pH en la Ria de Huelva para las 8 campañas de muestreo estudiadas.

Fig. 1.- Graphs of longitudinal evolution in values of pH in the Ria de Huelva for the studied campaigns of sampling.

ríos transcurren por la Faja Pirítica Ibérica, uno de los mayores depósitos de sulfuros del mundo (Leistel *et al.*, 1998) la cual ha sido un importante sector de explotación minera desde hace 5000 años aproximadamente (Davis *et al.*, 2000).

Desde el punto de vista dinámico el estuario tiene una fuerte influencia mareal que controla los procesos de mezcla de agua sal inducidos en el interior del sistema. La onda de marea presenta en su desplazamiento en el interior del estuario, un modelo débilmente hipersincrónico con un rango medio de 2,30 m, variando entre 1,63 m durante los ciclos de Marea Muerta Media y 2,90 m en la Marea Viva Muerta (Borrego, 1992; Borrego *et al.*, 1995).

La descarga fluvial en el estuario es marcadamente estacional y con una gran irregularidad interanual. El caudal medio suele ser inferior a los 10 m<sup>3</sup>/seg aunque en las avenidas importantes puede sobrepasar los 400 m<sup>3</sup>/seg. (Morales *et al.*, 1997).

Las características hidrodinámicas del sistema permiten dividir la Ría de Huelva en cuatro sectores (Carro, 2002; López-González, 2002):

Canal del Padre Santo: Canal por el que penetra el mayor volumen de agua mareal y por donde se produce el drenaje de descarga fluvial solo en las fuertes crecidas de los ríos Tinto y Odiel.

Canal de Punta Umbría: en este sector no alcanzan las descargas directas fluviales, sin embargo recibe la influencia de la zona de mezcla del resto del sistema al estar conectado con el estuario

Estuarios de los Ríos Tinto y Odiel: En estos sectores tiene lugar la mezcla entre los aportes de drenaje de aguas ácidas de los ríos Tinto y Odiel respectivamente, y del agua marina que penetra en el sistema por el Canal del Padre Santo.

# Metodología

Se ha realizado un muestreo bianual (2003-2004) dividido en dos campañas: Un muestreo bimensual (Febrero, Abril, Junio, Agosto, Octubre y Enero) donde se establecieron 13 estaciones de muestreo, y un segundo muestreo estacional (Enero, Abril y Agosto) donde se muestrearon en 18 puntos distribuidos a lo largo de la Ría de Huelva. (Fig. 1)

En cada estación de muestreo se obtuvieron datos de pH y conductividad in situ y se recogieron muestras de agua superficial en recipientes de polietileno de 1000 ml de capacidad. Las muestras de agua fueron inmediatamente filtradas a través de un filtro millipore de teflón de

0,45 µm de diámetro poro y determinada la carga en suspensión (ms). Las muestras de agua filtrada se trasladaron a los laboratorios de los Servicios Centrales de la Universidad de Huelva para la determinación de la concentración del anión Cl por cromatografía.

Características físico-químicas del agua

En los resultados obtenidos del análisis del agua se observa una gran variabilidad de condiciones de pH, clorinidad y contenido en materia en suspensión comparadas con otros sistemas estuarinos no afectados por AMD. (Tabla I)

Los valores de pH varían entre 2,7 en el sector alto de la zona de mezcla del estuario del río Tinto y 8,2 en las zonas del estuario con mayor influencia marina (Canales del Padre Santo y Punta Umbría). En todo el sistema los valores más bajos de pH se observan en las campañas de invierno debido a un mayor volumen de aporte de agua ácida de ambos ríos. (Fig. 2) En otoño se observa un descenso en el rango de pH en todas las estaciones de medida. Este fenómeno se produce por el aumento del sulfato disuelto en la descarga fluvial debido a al lavado y redisolución de sales sulfatadas del cauce durante las primeras lluvias estivales. Una de las características generales que

		C1	C2	C3	01	02	О3	04	T1	T2	Т3	T4	T5	T6	T7	P1	P2	P3	P4
Muestreo 1	pH Conduc.	7,92	7,74	7,2	7,26	5,71	4,75	4,24	6,39	6,22				3,02		7,88	7,54	8	
2003 Febrero	(ms)	66,1	61,2	60	53,8	34	10,2	0,833	52,6	51,7				2,84		61,9	56,9	60,8	
Invierno	CI (gr/I)	14,49	11,62	12,85	9,45	5,69	2,48	1,29	11,99	10,40				1,39		13,60	12,71	12,57	
	MS (mgr/l)	4,83	8,39	13,12	11,89	23,48	10,37	3,72	11,74	16,87				36,16		12,07	9,90	8,59	
Muestreo 2	pH Conduc.	8,14	8,01	7,87	8,09	7,19	4,55	4,01	7,42	6,83				3,04		8,19	8,13	8,08	
2003 Abril	(ms)	106,6	101,2	87,2	95,5	66,2	2,74	1,6	76,7	68,8				3,75		112,5	98,6	102,7	
Primavera	CI (gr/I)	13,62	12,78	9,42	12,44	10,06	0,16	0,03	8,57	9,20				0,14		14,32	11,65	12,51	
	MS (mgr/l)	7,06	8,14	11,06	13,27	7,47	13,56	5,67	9,67	8,37						10,42	10,41	17,17	
Muestreo 3	pH Conduc.	7,99	7,99	7,94	7,78	7,85	7,75	3,39	7,92	7,89				2,73		7,99	7,98	7,84	
2003 Junio	(ms)	142,1	141,3	138,2	146,6	135,9	126	4,23	143,2	141,3				15,7		137,6	145,1	146,6	
Verano	CI (gr/l)	16,44	16,00	12,15	15,21	15,29	12,88	0,05	15,23	14,81				0,94		13,31	15,99	13,66	
	MS (mgr/l)	5,00	7,33	8,00	10,38	8,62	9,74	1,18	6,56	8,00				8,88		7,78	9,44	9,23	
Muestreo 4	pH Conduc.	8,26	8,22	8,03	8,09	7,95	7,6	3,46	7,89	7,71				4,34		8,16	8,14	8,08	
2003 Agosto	(ms)	53,4	58	59,4	58,5	50,2	200	2,83	61	58,4				158,8		59,3	59,6	57,2	
Verano	CI (gr/I)	14,93	20,54	16,79	19,00	20,27	20,60	15,14	0,09	15,38				16,12		17,79	18,55	19,40	
	MS (mgr/l)	4,35	10,53	7,95	8,92	8,30	8,00	2,00	7,68	7,41				57,84		6,27	14,27	6,47	
Muestreo 5	pH Conduc.	7,45	6,94	6,78	5,98	5,77	4,21	3,63	6,33	6,48				2,66		8	7,1	6,57	
2003 Octubre	(ms)	122,7	114	110,6	73	64,3	3,06	2	99	104				8,44		124,6	106,2	90,6	
Otoño	CI (gr/I)	15,28	13,74	14,16	8,63	6,91	0,17	0,05	13,11	12,99						17,45	12,58	10,72	
	MS (mgr/l)	50,11	21,33	101,03	18,22	15,23	285,83	44,56	14,80	67,78				699,14		41,50	16,45	18,57	
Muestreo 6	pH Conduc.	8,23	8,12	8,06	7,99	5,34	4,83	3,71	7,58		6,42		3,39	3,29	3	8,25	8,04	8,06	7,56
2004 Enero	(ms)	118,3	98,4	111,7	105,6	49,6	24,8	1,269	101,5		75,9		5,07	3,12	2,59	118,1	94,1	106,1	82,2
Invierno	CI (gr/l)	19,81	15,79	15,97	18,87	7,77	0,12	0,11	14,15		9,50					15,62	12,55	14,78	12,07
	MS (mgr/l)	7,71	10,00	16,50	12,80	23,13	27,56	4,13	28,11		17,33		44,67	56,56	9,37	6,22	13,11	8,44	10,63
Muestreo 7	pH Conduc.	7,71	7,95	7,68	7,96	5,93	3,7	2,89	7,76	7,26	6,29	4,87	4,24	3,08	2,73	6,35	6,97	7,94	7,18
2004 Abril	(ms)	11,52	14,63	11,86	14,42	13,02	1,412	0,184	10	8,71	6,18	2,3	0,886	0,442	0,492	11,34	10,13	15,03	11,39
Primavera	Cl (gr/l)	19,71	14,49	15,14	12,69	12,63	2,83	1,39	13,83	10,31	8,31	4,21	2,72	1,40	1,30	16,10	15,34	13,91	13,46
	MS (mgr/l)	11,24	12,35	14,24	13,74	9,86	12,33	3,93	18,89	19,81	19,62	25,35	12,87	21,44	44,07	15,42	11,06	14,87	13,47
Muestreo 8	pH Conduc.	7,8	7,8	7,84	7,76	7,71	7,35	3,4	7,73	7,27	7,31	6,48	6,22	3,96	2,68	7,92	7,82	7,82	7,5
2004 Agosto Verano	(ms)	58,1	60,3	62,2	59,5	62.4	73,2	2,13	59,9	63,2	63,2	58,1	42,3	23,6	2,39	56,7	57,5	56,8	77,5

Tabla I.- Valores de ph, conductividad, clorinidad y contenido en materia en suspensión en las muestras de agua.

Table I.- Values of ph, conductivity, Cl dissolve and content in matter suspended in the water samples.

identifican sistemas afectados por AMD son las elevadas concentraciones de sulfatos disueltos. Esta peculiaridad se evidencia en los elevados valores de conductividad que se alcanza en los sectores de baja clorinidad en el estuario comparada con otros sistemas no afectados por drenaje ácido, que oscilan entre 2 y 15 mS/cm. (Fig. 3)

Aguas abajo, en la zona de mezcla de los dos ríos, la conductividad desciende a valores mínimos cuando se alcanzan valores de pH entre 3,7 y 4,3. Este descenso es debido a una rápida precipitación del sulfato fluvial disuelto, originando niveles de acumulación de sulfatos en las zonas intermareales altas en los sectores superiores de las zonas de mezcla (Carro, 2002; López-González, 2002).

La clorinidad del agua de los ríos que alcanza el estuario oscila entre 0,03 y 21 g/l. En el canal del padre Santo los valores de clorinidad aumentan rápidamente hacia el exterior del estuario (desde 10 hasta 21 gr/l). Las clorinidadades más altas se observan durante la campaña de verano debido al menor aporte fluvial, por el contrario los valores más bajos ocurren durante la campaña de otoño por un aumento del volumen de dilución de masas de aguas. (Fig. 3)

Las concentraciones más altas de materia en suspensión se observan en las muestras con mayor influencia fluvial en los estuarios de los ríos Tinto (T2 y T6) y Odiel (O3 y O4) en otoño. Los valores de ms oscilan entre 80 mg/l en el sector alto del río Tinto a 1 mg/l en el rio Odiel durante periodos de sequía. Las mayores concentraciones de ms se producen en primavera, coincidiendo con el periodo de mayor descarga fluvial. En el canal del Padre Santo, se produce un descenso progresivo de la concentración de ms hacia el exterior del estuario desde valores en torno a 15 mg/l a valores de 5 mg/l.

Los valores de pH, clorinidad y contenido de ms en el Canal de Punta Umbría son muy próximos a los alcanzados en la muestra C2, manteniéndose muy constantes en el interior de este subsistema. (Tabla I)

Las características Fisico-químicas de la masa de agua experimentan un desplazamiento espacial en base a los volúmenes implicados. Así los valores más bajos de pH y clorinidades alcanzan los sectores más altos de los estuarios de los ríos Tinto y Odiel durante estaciones secas (verano) o con baja descarga fluvial. Mientras que en estaciones húmedas estas condiciones pueden llegar a la confluencia ambos estuarios.

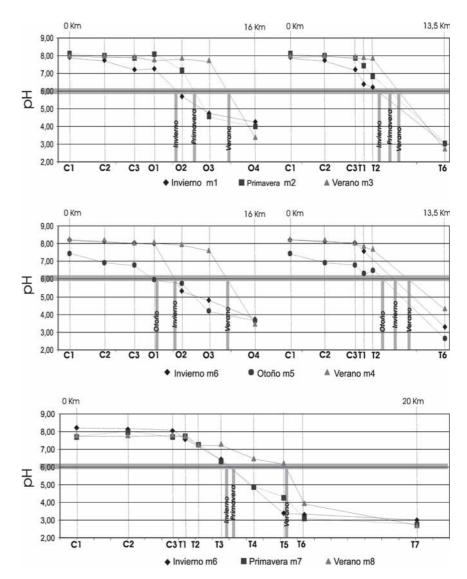


Fig. 2.- Gráficos de evolución longitudinal en valores de clorinidades en la Ria de Huelva para las 8 campañas de muestreo estudiadas.

Fig. 2.- Graphs of longitudinal evolution in values of chlorinity in the Ria de Huelva for the studied campaigns of sampling.

Procesos de Mezcla Sal Inducidos y Mezcla pH inducidos

El análisis de los parámetros analizados permite definir dos tipos de proceso de mezcla en este sistema estuarino:

Proceso de Mezcla pH inducido: Este proceso define la mezcla entre masas de aguas fluviales con pH en torno a 2,5 y bajas clorinidades y, masas de aguas estuarinas con pH en torno a 6 y clorinidades medias. De forma general el agua fluvial derivada del ADM es de carácter fuertemente ácido y oxidante, y se caracteriza por la presencia de elevadas concentraciones de metales en disolución. Este proceso de neutralización por dilución de las masas de aguas se limita a los sectores estuarinos de los ríos Tinto y Odiel, produciendo un gradiente positivo en valores de pH marcadamente

longitudinal hacia el exterior del sistema. El descenso del pH implica importantes modificaciones en la capacidad de disolución del agua. Así a medida que se va avanzando la neutralización se produce una transferencia por precipitación de los metales desde la fase disuelta a la particulada y desde ésta a los sedimentos por pérdida de energía. En esta situación, aquellos metales disueltos en la descarga fluvial de ADM con preferencia a precipitar en las primeras etapas de la neutralización (p.e. Fe-As) van a concentrarse en los sectores más internos del sistema, mientras que aquellos que se mantienen en disolución hasta alcanzar valores de pH en torno a 6 (p.e. Cu-Pb) van a precipitar en sectores más cercanos a la confluencia de los estuarios. Dicho gradiente va a experimentar un

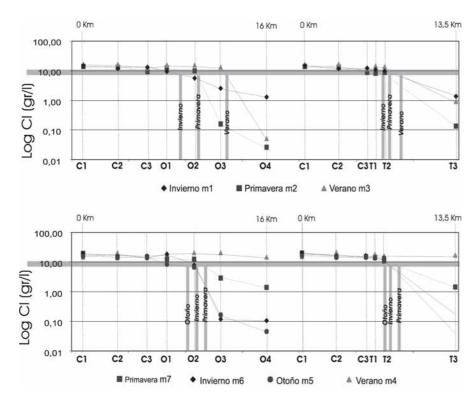


Fig. 3.- Localización de los puntos de muestreo y cartografía de los procesos de mezcla.

Fig. 3.- Location of the sampling station and cartography of the mixing processes.

desplazamiento espacial en el interior de los estuarios en función de los volúmenes de dilución en el proceso de mezcla. (Fig. 1 y 2)

Proceso de Mezcla Sal inducido: Este proceso de mezcla de aguas se produce entre una masa de agua marina con pH superiores a 8 y clorinidades por encima de 21 gr/l y, una masa de agua estuarina con pH en torno a 6,5-7 y clorinidades medias (entre 10 y 15 gr/ 1). Esta mezcla se localiza en el Canal del Padre santo y puede llegar a alcanzar los sectores bajos de los estuarios de los ríos Tinto y Odiel en periodos de baja descarga fluvial. Este proceso no produce fuertes modificaciones en el comportamiento geoquímico de la masa de agua. En este sector se produce la transferencia de aquellas fases disueltas en al agua estuarina que se mantienen en disolución hasta pH débilmente básicos (p.e. U-Zn-Cd). Este proceso de mezcla sal inducido es característico de sistemas estuarinos no afectados por ADM.

### **Conclusiones**

Este estudio ha permitido identificar y delimitar espacial y temporalmente los procesos de mezcla en un estuario afectado por drenaje ácido de minas. La mezcla entre masas de aguas de procedencia mareal y aguas de drenaje ácido implica no sólo un proceso de mezcla sal inducida típico de sistemas estuarinos, si no que introduce un proceso de mezcla ph inducido en el interior del estuario.

En este tipo de sistemas se produce la interacción de tres tipo de masas de aguas en los procesos de mezcla: una masa de agua marina con pH débilmente básicos, un agua estuarina con pH neutros y clorinidades medias y un agua fluvial con clorinidades bajas y con un fuerte carácter ácido (pH inferior a 2,5). El resultado final es una combinación de complejas interacciones geoquímicas en las que se produce un aumento de concentración de contaminantes en la ms del agua a medida que avanza el proceso de mezcla pH inducida.

La delimitación espacial en el sistema de los procesos de mezcla en los pulsos estacionales ha permitido identificar los desplazamientos longitudinales de los procesos de neutralización y de mezcla salina. En épocas de bajo o nulo aporte fluvial las zonas de mezcla se localizan hacia el interior del estuario, de la misma forma se produce un desplazamiento (aguas abajo) hacia los sectores mareales en estaciones húmedas. El subsistema del Canal de Punta Umbría no esta vinculado con los procesos pH inducidos ni con la masa de agua resultante de dicha neutralización. En este sector penetra aguas de mezcla sal inducidas muy similares a las localizadas de los sectores medios del Canal del Padre Santo.

## Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el Plan Nacional DGCICYT, el proyecto REN2002-03979 y la Consejería de Educación y Ciencia de la Junta de Andalucía (PAI RNM-276).

#### Referencias

Borrego, J. (1992). Sedimentología del estuario del río Odiel (Huelva, SO España). Tesis Doctoral, Univ. Sevilla, 296. Borrego, J., Morales, J.A. y Pendón, J.G.

(1995). Special Publication Association of Sedimentology, 24, 151-170.

Carro, B. (2002). Sedimentación reciente en el estuario del Río Tinto. Trabajo de Investigación (inédito), Univ. de Huelva, 137 p.

Davis, R. A., Welty, A. T., Borrego, J., Morales, J.A. y Pendón, J.G. (2000). *Environmental Geology*, 39, 225-241.

Morales, J.A., Borrego, J., Jimenez, I., Monterde, J. y Gil, N. (1997). *Marine Geology*, 172, 1107-1116.

Leistel, J. M., Marcoux, E., Thieblemont. D., Quesada, C., Sanchez, A., Almodovar. G. R., Pascual. G. R. y Saez, R. (1998). *Mineralium Deposita*, 33, 2-30.

López-González, N. (2002). Descripción e interpretación de las facies deposicionales del sector interno en el Estuario del río Odiel. Trabajo de Investigación (inédito), Univ. de Huelva, 124 p.

Pritchard, D.W. (1967). Estuarine American Association for the Advancement of Science, 83, 37-44.