

# Características geoquímicas y factores de enriquecimiento (FE) de los Sedimentos Estuarinos de la Costa de Huelva (SW España)

*Geochemical characteristics and enrichment factors (EF) of the estuarine sediments from the Huelva coast (SW Spain)*

O. Lozano-Soria <sup>(\*)</sup>, J. Borrego, N. López-González y B. Carro

Departamento de Geología, Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Huelva, 21071, Huelva, España. <sup>(\*)</sup> olivia.lozano@dgeo.uhu.es

## ABSTRACT

*The geochemical composition of the surface sediments has been analyzed for three estuaries located in the Huelva coast: Guadiana, Piedras and Ría de Huelva (Tinto and Odiel river estuaries) and it has determined the Enrichment Factor for analyzed elements. Between studied major elements, detect the high concentrations of  $Fe_2O_3$  and  $P_2O_5$  present in the Ría de Huelva sediments, with EF values of 4 and 15, respectively. In both cases the origin of these concentrations is antropogenic.  $Fe_2O_3$  is introduced to the estuary by the acid contributions of the Tinto and Odiel rivers, and the  $P_2O_5$  result from the spills of the phosphatic rocks. The sediments of the Guadiana and Piedras rivers show no significant EF in studied metals. On the contrary, the Ría de Huelva sediments show EF very high for metals related to the acid mine drainage of mine, thus the Cu displays EF values of 75.6, 36.9 for Zn and 58 for Pb. The three cases exceed the average concentrations of 750 ppm. This indicates that the Ría de Huelva sediments present a bad environmental quality. The Guadiana and Piedras estuaries are not observed significant antropic metal contributions and can be considered that they maintain a good environmental quality.*

**Key words:** Sediments, enrichment factor, estuaries, Huelva coast.

*Geogaceta*, 38 (2005), 147-150  
ISSN: 0213683X

## Introducción

Los estuarios, por definición, son sistema acuáticos de interacción fluvio-marina. Por lo tanto las características del agua, la materia en suspensión y el sedimento están fuertemente controladas por la naturaleza de los aportes fluviales, las contribuciones marinas y los procesos de mezcla de agua que se producen en su interior. Además, estos sistemas sufren fuertes presiones antrópicas ya que en ellos o en su periferia se desarrollan múltiples tipos de actividades humanas que originan importantes modificaciones en las condiciones biogeoquímicas que se dan en ellos y en la naturaleza de los aportes que los afectan.

Una de las alteraciones antrópicas más frecuentes en estos sistemas es la introducción de sustancias o compuestos procedentes de la actividad industrial y/o agrícola, que dan lugar a concentraciones anómalamente altas en el agua y los sedimentos de estas sustancias y compuestos. Como consecuencia de lo anterior se producen graves deterioros en las condiciones ambientales de estos ecosistemas, dando lugar a condiciones de polución extrema. Este es el caso de la Ría de Huelva.

La Ría de Huelva está formada por los estuarios de los Ríos Tinto y Odiel. Estos dos ríos se caracterizan por estar afectados por el drenaje ácido, procedente tanto de la alteración natural de sulfuros polimetálicos como de la actividad minera. Además, en el entorno de la ría hay instalado un importante complejo industrial con fábricas de papel, fertilizantes, fundiciones y productos petroquímicos. Todo lo anterior ha originado que este sistema estuarino presente un alto grado de contaminación por metales pesados y otras sustancias en agua y sedimentos.

En este contexto, el objetivo de este trabajo es analizar las características geoquímicas de los sedimentos superficiales de los estuarios de la costa de Huelva y su calidad ambiental, comparando los factores de enriquecimiento (FE) de los elementos estudiados en cada uno de los sistemas, para lo que se utiliza como referencia la composición de sedimentos de la ría de Huelva anteriores a la explotación intensiva de las minas y la actividad industrial.

## Muestreo y Metodología Analítica

Se han utilizado para este trabajo 20 muestras de sedimentos superficiales re-

cogidas en el estuario del río Guadiana, 20 correspondientes al estuario del río Piedras y 35 muestras de los estuarios de los ríos Tinto y Odiel (Ría de Huelva). La localización de las muestras puede verse en los siguientes trabajos: Borrego *et al.* (1990), Borrego *et al.* (1992); Morales (1995) y Borrego *et al.* (2002). Las muestras de sedimentos superficiales fueron recogidas mediante una draga tipo Van Veen Grab y almacenadas en bolsas de polietileno con auto cierre. Las muestras se secaron a temperatura ambiente y posteriormente fueron tamizadas con una luz de malla de 2 mm., eliminándose así las partículas de mayor tamaño. A continuación se pulverizaron en un mortero de ágata para el análisis químico de los sedimentos.

El análisis químico de los elementos mayores y trazas fue determinado por Fluorescencia de rayos X ( $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $MnO$ ,  $CaO$ ,  $TiO_2$ ,  $K_2O$ ,  $Na_2O$  y  $P_2O_5$ ) y Espectrometría de Masas ICP-MS (Ni, Cr, Cu, Zn, Y, Ba y Pb), con una digestión previa de agua regia en los Laboratorios Assay de Toronto (Canadá).

Los factores de enriquecimiento (FE) se han calculado mediante la siguiente fórmula:

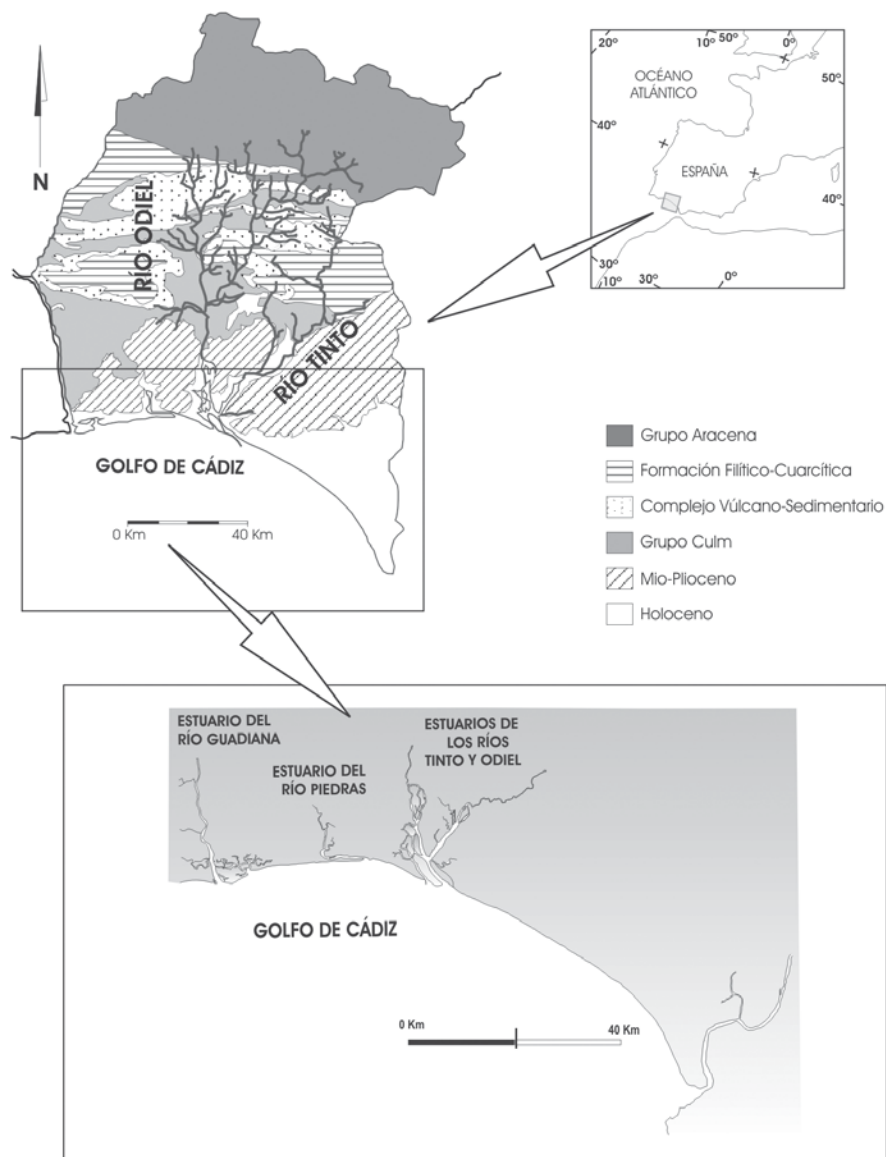


Fig. 1. - Localización de los estuarios de los ríos Guadiana, Piedras, Tinto y Odiel.

Fig. 1.- Local setting of the Guadiana, Piedras, Tinto and Odiel estuaries.

2000 y 5300 años BP en un ambiente de canal somero estuarino, con una profundidad menor a 10 m (Borrego *et al.*, 1999; Borrego *et al.*, 2004). La utilización de la contenido en metales de sedimentos previos a la actividad antrópica en el estuario como factor de normalización, permite realizar una aproximación más exacta a los niveles de enriquecimiento originados por dicha actividad (Ridgway y Shimmield, 2002).

**Resultados**

Los valores medios de las concentraciones de los elementos y compuestos estudiados en los sedimentos de los tres sistemas estuarinos y el testigo se muestran en la Tabla I.

*Elementos mayores*

Si observamos la concentración de los elementos mayores de los sedimentos de los tres estuarios con respecto a los valores del sondeo (Factores de Enriquecimiento), se aprecia como para SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O y TiO<sub>2</sub> los tres sistemas estuarinos muestran valores medios similares. El SiO<sub>2</sub> presenta FE ligeramente inferiores en los sedimentos recientes y superiores para el Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O y TiO<sub>2</sub> (Fig. 2). La concentración media de CaO es significativamente inferior en el estuario del Piedras y la Ría de Huelva respecto a las muestras del sondeo, por el contrario es superior en el Guadiana, esto se debe a la fuerte componente bioclástica que está presente en los sedimentos de este estuario y en las muestras del sondeo.

En las muestras del estuario de los ríos Tinto y Odiel destacan las altas concentraciones Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (12,10%, del orden de 4 veces mayor que en el resto de estuarios) y de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (0,97%, 9 veces mayor), muy superiores al resto de las muestras analizadas. Lo que representa valores de FE de 4 y 15 para Fe y P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en la Ría de Huelva, frente a valores de FE inferiores a 1,5 y 2,5 para esos mismos elementos

$FE = ([EI] / [Rb])_{sed} : ([EI] / [Sc])_{Bacuta}$   
 Donde [EI]<sub>sed</sub> es el contenido del elemento analizado en los sedimentos, [Rb]<sub>sed</sub> es el contenido de Rb en los sedimentos, [EI]<sub>Bacuta</sub> y [Rb]<sub>Bacuta</sub> son la concentración media del elemento y del Rb

en los sedimentos de un testigo no contaminado, recogido en la zona central del estuario de los ríos Tinto y Odiel (Ruiz *et al.*, 1998). Los valores del testigo representan la concentración media de los sedimentos depositados entre

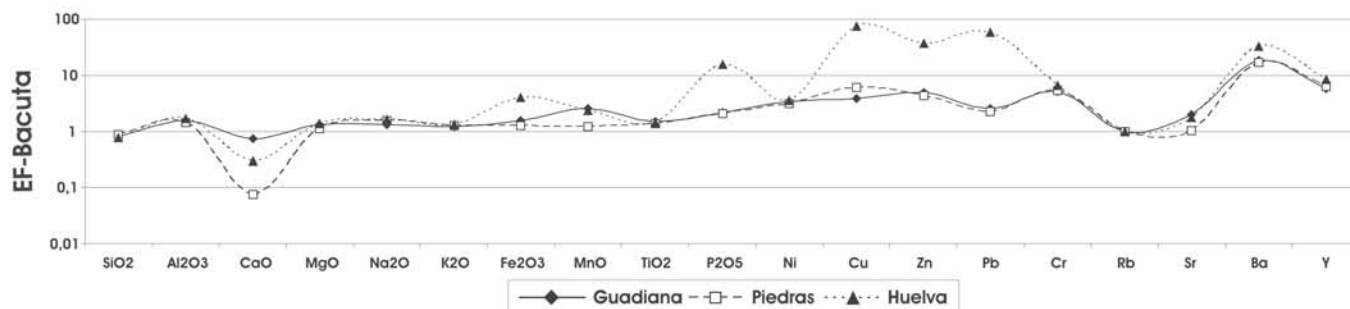


Fig. 2.- Factores de enriquecimiento (FE) de los distintos elementos para estudiar los sedimentos superficiales.

Fig. 2.- Enrichment factors (EF) of elements for studied surface sediments.

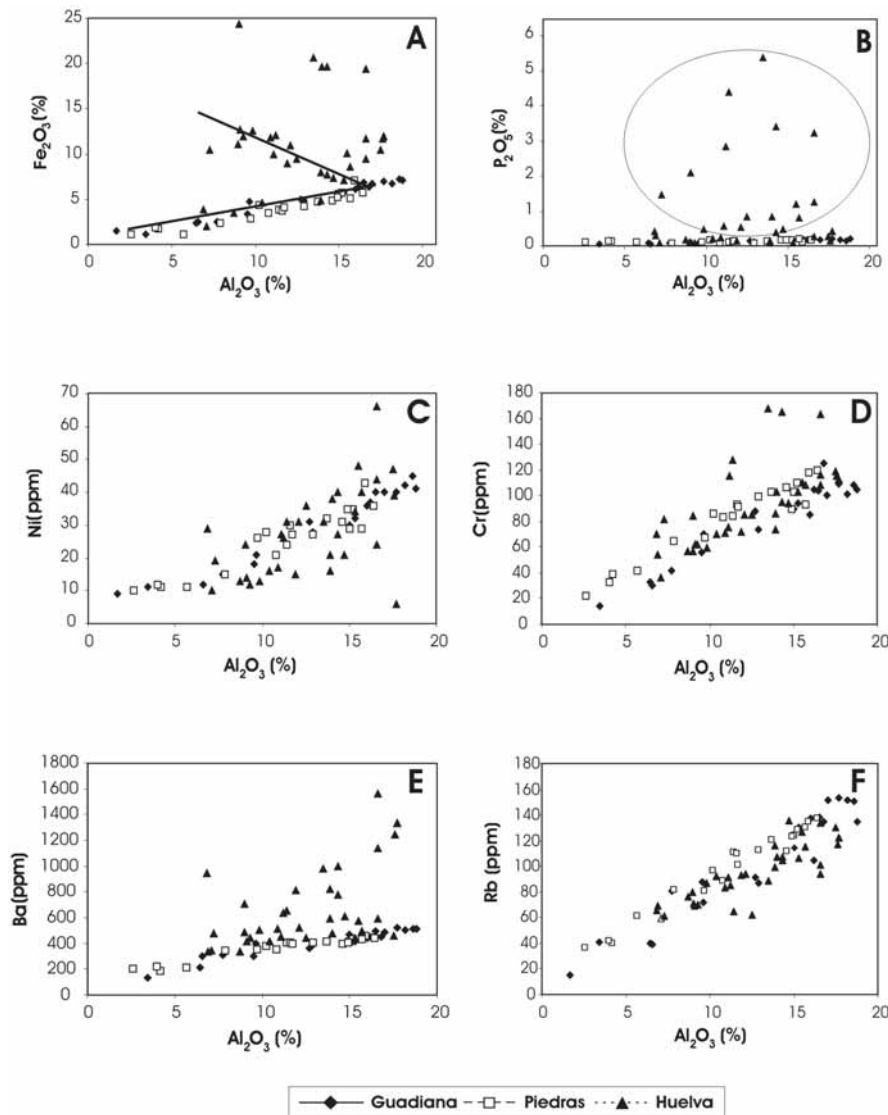


Fig. 3.- Diagrama bivalente de los elementos mayores y trazas vs.  $Al_2O_3$  de los sedimentos superficiales.

Fig. 3.- Bivariate plots of major and trace elements vs.  $Al_2O_3$  of the surface sediments.

en los estuarios del Guadiana y del Piedras.

El exceso de  $Fe_2O_3$  en la Ría de Huelva procede de los aportes ácidos de los ríos Tinto y Odiel. En ambos casos y concretamente en la zona de mezcla se aportan al estuario aguas con pH inferiores a 3 y elevadas concentraciones de Fe disuelto, provocado por un ascenso del pH. Este hecho da lugar a la precipitación de oxi-hidroxidos de Fe y complejos orgánicos, que pasan a formar parte de la materia particulada en suspensión y posteriormente al sedimento (Elbaz-Poulichet *et al.*, 1999; Achterberg *et al.*, 2003; Carro *et al.*, 2005, en este mismo volumen). Así, el Fe presente en los sedimentos de los estuarios del Guadiana y del Piedras muestra una correlación alta y positiva con el  $Al_2O_3$ , lo que indica que se asocian a fases minerales filosilicatadas,

mientras que en el caso de la Ría de Huelva el Fe presenta una correlación negativa con este elemento (Fig. 3.A).

En el caso del  $P_2O_5$ , la elevada concentración en las muestras de la Ría de Huelva procede de aportes de origen industrial provocados por las factorías de producción de fertilizantes que desarrollan su actividad en el estuario y que originan residuos de fosfoyesos. Este residuo se produce como consecuencia del tratamiento de roca fosfatada y origina elevadas concentraciones de fósforo, además de anomalías positivas de U, Th y Tierras Raras ligeras y medias en los sedimentos de la Ría (Borrego *et al.*, 2004). Al igual que el Fe, el  $P_2O_5$  muestra en los sedimentos del Guadiana y del Piedras una correlación alta y positiva con el  $Al_2O_3$ , hecho que no se da de esta forma en la Ría de Huelva (Fig. 3.B).

El Mn muestra un factor de enriquecimiento superior en los sedimentos del Guadiana y la Ría de Huelva respecto a los del estuario del Piedras, esto puede deberse a la menor contribución de los materiales paleozoicos en la cuenca de drenaje del río (Fig. 1). Estos son la fuente principal de este elemento (Borrego, 1992).

#### Elementos Trazas

De los elementos traza analizados (Tabla I) Ni, Cr, Rb y Y, muestran factores de enriquecimiento similares en los tres estuarios entre 2,2 y 8,4 (Fig. 2). Indicando que no parecen estar afectados por procesos antrópicos y sobre todo que no tienen contribuciones significativas en los aportes ácidos de los ríos Tinto y Odiel, ni tampoco a través de la actividad industrial que se desarrolla en la Ría de Huelva. La mayor concentración de estos elementos en los sedimentos superficiales respecto a los de testigo se debe a la mayor cantidad de sedimentos finos presente en los primeros. En el caso del Ni, Cr y Rb se observa una correlación alta y positiva con el  $Al_2O_3$  en las muestras de los tres estuarios (Fig. 3C, 3D y 3F), sin embargo algunas de las muestras de la Ría de Huelva presentan concentraciones altas de Cr (superiores a 150 ppm) (Fig. 3C). Son muestras situadas en las cercanías de una factoría dedicada a la obtención de pigmentos para pinturas, en cuyo proceso de elaboración se utilizan minerales con altos contenidos en Cr.

En cuanto al Ba, la concentración en los sedimentos de la Ría de Huelva es significativamente superior que en los estuarios de los ríos Guadiana y Piedras (680 ppm frente a 403 ppm y 363 ppm respectivamente) (Tabla I). En los dos últimos Ba muestra una correlación alta y positiva con el  $Al_2O_3$  mientras que en las muestras de la Ría de Huelva no se observa correlación (Fig. 3E). Esto se debe a que la extrema acidez del agua de los ríos Odiel y Tinto, conteniendo altas concentraciones de Ba disuelto procedente de los sedimentos paleozoicos (Borrego, 1992), que al mezclarse en el estuario con agua marina salada y ligeramente básica (pH 8,2) precipita en forma de sulfato de Ba.

Los sedimentos de la Ría de Huelva muestran concentraciones muy altas de Cu, Zn y Pb (del orden de 12,7 a 37 veces mayores que en los demás estuarios) (Tabla I), mostrando valores de FE entre 75, 36 y 58 respecto de los sedimentos del testigo tomado en condiciones premineras y preindustriales. Estos metales son aportados por los ríos Odiel y Tinto en forma disuelta y en la zona de

	Guadiana	Piedras	Huelva	Bacuta
%SiO <sub>2</sub>	61,39	66,00	54,17	73,11
%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,84	11,20	12,57	7,74
%CaO	3,47	0,35	1,29	4,40
%MgO	1,43	1,05	1,35	1,00
%Na <sub>2</sub> O	1,77	2,02	2,00	1,25
%K <sub>2</sub> O	2,04	2,04	2,00	1,57
%Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,96	3,95	12,10	3,05
%Mn	0,09	0,04	0,07	0,03
%TiO <sub>2</sub>	0,81	0,72	0,73	0,52
%P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,14	0,15	0,97	0,06
Ni(ppm)	29,33	25,80	27,34	8,00
Cu(ppm)	44,92	69,25	823,73	11,10
Zn(ppm)	142,45	113,58	999,91	27,59
Pb(ppm)	36,71	31,59	788,63	13,70
Cr(ppm)	80,68	82,35	63,63	14,80
Rb(ppm)	102,8	98,70	94,29	96,00
Sr(ppm)	190,10	94,95	156,86	90,20
Ba(ppm)	403,47	363,56	680,51	20,90
Y(ppm)	27,44	27,94	36,33	4,36
Zr(ppm)	201,20	185,00	190,71	
Nb(ppm)	25,30	18,38	21,00	

Tabla I.- Valores medios de las concentraciones de los elementos y compuestos estudiados en los sedimentos de los tres sistemas estuarinos y el testigo de Bacuta.

Tabla I.- Average values of the concentrations of the elements and compounds studied in the sediments of three systems estuarinos and the witness of Bacuta.

salinidad media alta del estuario con valores de pH entre 2,7 y 6,5 tiene lugar la adsorción de estos sobre partículas contenidas en la materia en suspensión, fundamentalmente oxi-hidróxidos de Fe y compuestos orgánicos (Achterberg *et al.*, 2003). Posteriormente pasan a formar parte del sedimento. En los sedimentos de los estuarios de los ríos Guadiana y Piedras, estos metales muestran valores de FE similares a otros elementos traza e inferiores a 6,5 (Fig. 2), indicando que no existen en estos sistemas fuentes de aporte antrópico significativas para estos metales.

### Conclusiones

Se ha analizado la composición geoquímica de los sedimentos superficiales de tres estuarios situados en la costa de Huelva, Guadiana, Piedras y Ría de Huelva (estuario de los ríos Tinto y Odiel). Se ha determinado el Factor de Enriquecimiento para los compuestos y

elementos analizados utilizando como referencia la composición de sedimentos estuarinos de la Ría de Huelva con una edad comprendida entre los 2000 y 5300 años. En el caso del estuario del río Piedras y la Ría de Huelva muestran un significativo empobrecimiento en CaO, debido a la menor presencia de carbonatos de origen biogénico. Entre los elementos mayores estudiados, destacan las altas concentraciones de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> presentes en los sedimentos de la Ría de Huelva. En ambos casos el origen de estas concentraciones es antropogénico, el Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es introducido al estuario por los aportes ácidos de los ríos Odiel y Tinto, y el P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> se debe a los vertidos de los residuos procedentes de la fabricación de fertilizantes partir de rocas fosfatadas. Los sedimentos de los Ríos Guadiana y piedras no muestran FE significativa en los elementos traza estudiados. Por el contrario los Sedimentos de la Ría de Huelva muestran FE muy elevados para los metales relacionados con

el drenaje ácido de mina (Cu, Zn y Pb), superando las 750 ppm de concentración media. Esto indica que los sedimentos de la Ría presentan una mala calidad ambiental, mientras que el caso de los estuarios del Guadiana y Piedras no se observan contribuciones antrópicas significativas de metales y se pueden considerar que mantienen una buena calidad ambiental.

### Agradecimientos

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

### Referencias

- Achterberg E. P., Herzl V. M. C., Braungardt C. B. y Millward G. E. (2003). *Environmental Pollution*, 121, 283-292.
- Morales J. M. (1995). *Servicio de publicaciones de la Universidad de Huelva*. 322pp
- Borrego J., Morales J. A., Pendón J. G. y Romero J. M.<sup>a</sup> (1990). *Geolis*, 4, 21-29
- Borrego J. (1992). *Sedimentología del Estuario del Río Odiel (Huelva, S.O. España)*. Tesis Doctoral, Univ. de Sevilla.
- Borrego J., Ruiz F., González-Regalado M. L., Pendón J. G. y Morales, J. A. (1999). *Quaternary Science Reviews*, 18, 769-788.
- Dalrymple, R.W., Zaitlin, B.A., Boyd, R. (1992). *Journal of Sedimentary Petrology*, 62, 1130-1146.
- Elbaz-Poulichet F., Morley N. H., Cruzado A., Velasquez Z., Achterberg E. P. y Braungardt, C. B. (1999). *The Science of the Total Environment*, 227, 73-83.
- Leblanc M., Morales J. A., Borrego J. y Elbaz-Poulichet E. (2000). *Economic Geology*, 95, 655-662.
- Ridgway J., Shimmield G. (2002). *Estuarine, Coastal and shelf Science*, 55, 903-928.
- Ruiz F., González-Regalado M. L., Borrego J., Morales J. A., Pendón J. G. y Muñoz J. M. (1998). *Environmental Geology*, 34, 270-278.