

Fraccionamiento de Fe y metales pesados en la Materia en Suspensión de la Ría de Huelva (SO de España)

Partitioning of Fe and heavy metals in suspended matter from the Ría of Huelva (SW 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 the fractionation of Fe and several metals in 24 suspended matter samples collected during two cruises in the Ría de Huelva surface water. In all cases are observed high concentrations of Fe (7,4%) and metals. Among metals the most elevated average concentrations correspond to Cu (2834 ppm) followed by Zn (1921 ppm), Pb (344 ppm), As (139 ppm), Cd (22 ppm) and Ni (19 ppm). These high concentrations match with the high amounts of these same elements in surface sediments of this estuarine system and are originated by the acid contributions of the Tinto and Odiel rivers. They are observed throughout the system, from the mixing zones of both rivers to the interchange channels with the near coast. The fractionation analysis indicates that an important part of the total concentration of the studied elements is associated to phases with high chemical mobility, thus, more of 50% of the As, Cd and Pb concentrations present in the suspended matter correspond to labiles or very labiles fractions.

Key words: *Partitioning, Heavy metals, Suspended matter, Ría de Huelva.*

*Geogaceta, 38 (2005), 155-158
ISSN: 0213683X*

Introducción

La incorporación de metales pesados en sistemas acuáticos tiene lugar mediante los aportes naturales de ríos y/o la actividad antrópica del entorno. La presencia de estos elementos constituye, en la actualidad, uno de los problemas medioambientales más importantes que afectan a este tipo de ambientes, ya que algunos de ellos muestran un alto grado de toxicidad, son rápidamente asimilados por los seres vivos y no son eliminados fácilmente de los sistemas acuáticos por procesos naturales. De estos sistemas, los estuarios precisan una consideración especial ya que representan la unión entre los sistemas terrestres y marinos, y en ellos se desarrollan importantes comunidades faunísticas, que posteriormente pasan a formar parte de los ecosistemas marinos.

Los metales pesados de origen antrópico tienden a formar asociaciones en forma particularizada con sustancias minerales (principalmente óxidos e hidróxidos de Fe-Mn) o sustancias orgánicas. Al introducirse en los estuarios, pasan a formar parte de la materia en suspensión (MS) y por último son incorporados a los sedimentos (Stecko y Bendell-Young, 2000). Esta transferencia

en la columna de agua está condicionada por las variaciones hidroquímicas de los distintos tipos de aportes que recibe el sistema y por los cambios ambientales de tipo estacional propios de los estuarios.

La concentración total de metales pesados proporciona una buena estimación del nivel de contaminación que sufren estos ambientes. Sin embargo, para conocer correctamente la calidad ambiental del medio es necesario conocer la concentración de estos metales que están presentes en las fracciones fácilmente asimilables por los organismos. Estas fracciones, son las denominadas biodisponibles (Peijnenburg y Páger, 2003; Ridgway y Shimmield, 2002) y dependen de la naturaleza de los componentes geoquímicos con los que están asociados (Stecko y Bendell-Young, 2000). Los compuestos geoquímicos más importantes que controlan la biodisponibilidad de los metales presentes en la MS y el sedimento son: 1) materia orgánica, 2) óxidos de Fe y 3) óxidos de Mn (Campbell y Tessier, 1989; Stecko y Bendell-Young, 2000; Bendell-Young *et al.*, 2002).

El objetivo de este trabajo es conocer la concentración de Fe y otros metales (Ni, Cu, Zn, Pb, As, Cd y U) presen-

tes en la MS de la Ría de Huelva y determinar el reparto de esas concentraciones entre las fracciones fácilmente reducible (**fr**), reducible (**r**), orgánica (**o**) y residual (**R**).

Zona de estudio

La Ría de Huelva está constituida por la desembocadura de los estuarios de los ríos Tinto y Odiel, situada en el sector central de la Costa de Huelva. Ambos ríos trascurren en su cabecera por la Faja Pirítica Ibérica, uno de los yacimientos de sulfuros polimetálicos más significativos del mundo, lo cual concede a los aportes un marcado carácter ácido y grandes cantidades de metales. En el sector externo de la Ría de Huelva se localiza un importante complejo portuario e industrial para el procesamiento de minerales procedentes de la Faja Pirítica.

Bajo este contexto, el sistema se ha dividido en cuatro sectores en función de las características hidroquímicas del agua y la fisiografía (Carro, 2002; López-González, 2002). Estos sectores son:

Canal del Padre Santo (C.P.S): por el que penetra la mayor parte del agua mareal y se produce en menor medida las descargas fluviales de los ríos durante las creci-

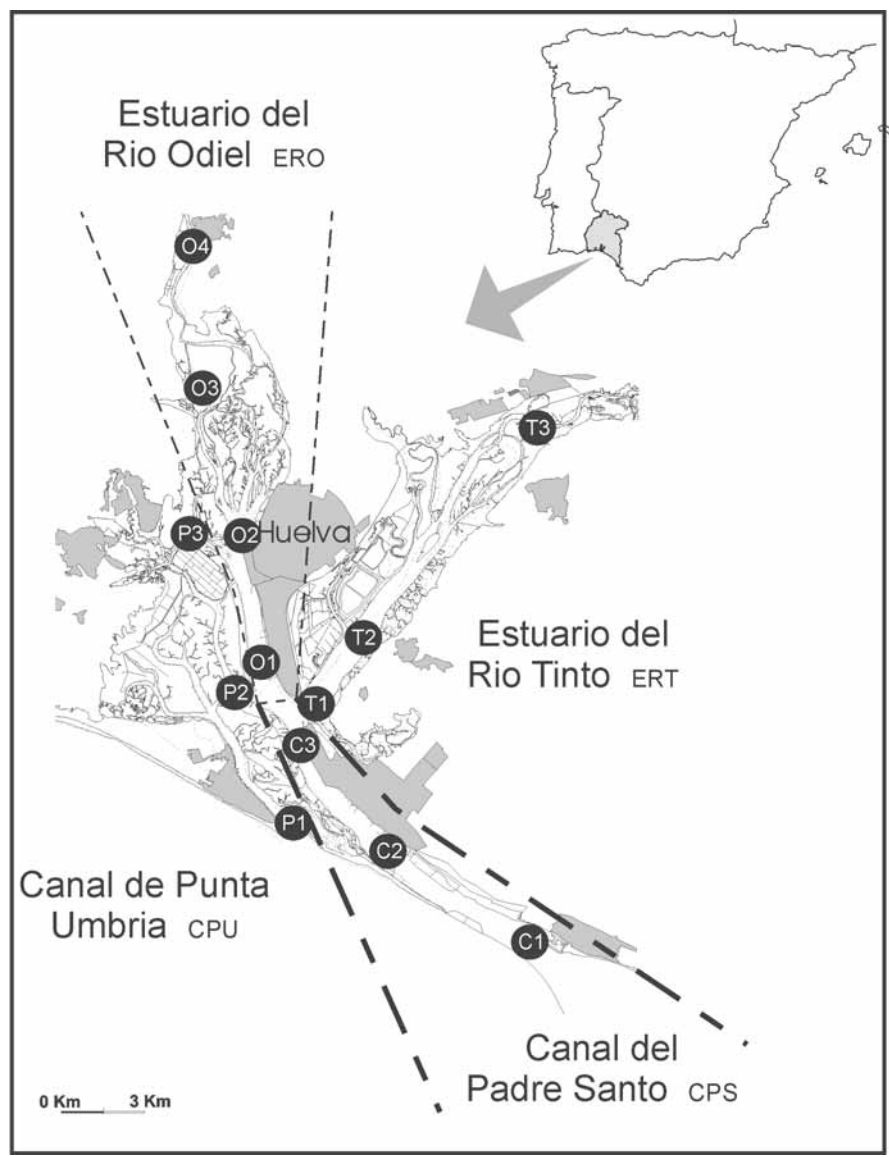


Fig. 1.- Localización de los cuatro sectores diferenciados en la Ría de Huelva, junto con la situación de las muestras de materia en suspensión.

Fig. 1.- Local setting of the four sectors in the Ría de Huelva, with indication of suspended matter sample sites.

das. El pH varía entre 6,5 y 8,2 y la conductividad mantiene valores superiores a 55 mS·cm⁻¹.

Canal de Punta Umbría (C.P.U): Subsistema sin influencia fluvial y con un pH y conductividad similar al CPS.

Estuario del Río Odiel (E.R.O): sector de mezcla entre el agua marina aportada por la marea y los aportes fluviales del río Odiel. Los valores de pH varían entre 3,4 y 8, y la conductividad entre 0,3 y 145 mS·cm⁻¹.

Estuario del Río Tinto (E.R.T): Esta zona de influencia directa de los aportes fluviales presenta un marcado gradiente longitudinal de pH (2,5-7) y conductividad (0,5-150 mS·cm⁻¹).

Metodología

La materia en suspensión (MS) se obtuvo a partir del filtrado de 12 litros de agua superficial recogida en cada uno de los puntos de muestreo (Fig. 1).. El filtrado se realiza a través de una membrana de celulosa de 0,45 mm de diámetro de poro. En total se han analizado 24 muestras correspondientes a dos campañas de muestreo realizadas durante los meses de Febrero y Abril del 2003.

La materia en suspensión retenida en los filtros fue sometida al proceso de extracción secuencial definido por Bendell-Young *et al.* (1992) y Stecko y Bendell-Young (2000). Este proceso consta de cuatro etapas que permiten determinar la concentración de los me-

tales asociados a las siguientes fracciones:

- 1) Fracción fácilmente reducible (**fr**): metales asociados con óxidos e hidróxidos amorfos de Fe y Mn..
- 2) Fracción reducible (**r**): metales asociados con óxidos de Fe y Mn cristalinos.
- 3) Fracción orgánica (**o**): metales asociados a compuestos orgánicos. Representa la fracción liberada en el cambio a condiciones oxidantes.
- 4) Fracción Residual (**R**): metales asociados a las fases minerales estables.

La concentración de Fe y el resto de metales de cada fracción se ha determinado mediante espectrometría de masas (ICP-MS) en los laboratorios de los Servicios Centrales de Investigación de la Universidad de Huelva.

Concentración y fraccionamiento de Fe y metales

Los valores medios de las concentraciones de los elementos analizados en cada fracción en los dos muestreos realizados, se muestran en la Tabla I.

Hierro

Las mayores concentraciones totales de Fe se observan en las muestras con mayor influencia fluvial, ERT y ERO (15,3 y 10 % respectivamente). En las muestras de CPS y CPU la concentración media de Fe permanece entre valores de 2 – 3% y 1 – 2% en peso, respectivamente. En los subsistemas estuarinos de los ríos Tinto y Odiel, se aprecia un gradiente en la concentración, con un aumento hacia las muestras fluviales (variando desde 1,9% a 28% para el río Odiel, y de 2,69 a 33,5% en peso en la muestra fluvial del ERT). Las mayores concentraciones de Fe están asociadas a la fracción reducible (Fig. 2), manteniéndose entre las muestras con influencia mareal en un valor comprendido entre el 40-50% con respecto al contenido total, y de 60-80% en muestras con mayor influencia fluvial. Los menores contenidos en Fe se observan en la fracción orgánica (< 0,5%).

Níquel

Las concentraciones medias totales de Ni varían entre 25,3 ppm en las muestras de CPS y 12,6 en las de ERT. Los contenidos más altos se observan en las zonas con mayor influencia mareal y disminuyen progresivamente hacia las zonas internas de los sistemas estuarinos. En las muestras fluviales del ERT esta disminución en la concentración de total de Ni es más acusada, alcanzando en la zona más

interna 5,8 ppm. La distribución de contenidos de Ni entre fracciones es muy similar para las muestras de los cuatro subsistemas (Fig. 2), las concentraciones más altas se observan en la fracción residual (entre el 40 y 50 %), seguida por la reducible y fácilmente reducible (entre el 20 y el 30 %) y por último la fracción orgánica donde se concentra menos del 2 % de la concentración total.

Cobre

Este metal muestra concentraciones medias muy altas en todo el sistema siempre mayores a las 2300 ppm y superiores a las que se observa en los sedimentos (1415,2 ppm, en López-González *et al.*, 2004). Destacan las muestras de las zonas de mezcla de los estuarios de los dos ríos donde se superan las 3000 ppm (Tabla I). En todos los casos las mayores cantidades de Cu se encuentran en la fracción fácilmente reducible (entre el 90 y el 75 % en peso), seguida por la fracción reducible (entre el 5 y el 20 %), mientras que la fracción orgánica nunca supera el 1 %. En las zonas de mezcla (ERO y ERT) aumentan las cantidades de Cu asociadas a la fracción reducible y residual (Fig. 2), sobre todo en las zonas de mayor influencia fluvial, donde pueden representar más del 40 % de la concentración total (muestras O- 4 y T- 3).

Zinc

De la misma forma que el Cu, el Zn muestra concentraciones totales muy altas, superiores a las 1300 ppm y similares a las presentes en los sedimentos (1582,7 ppm, en López-González *et al.*, 2004). Sin embargo, al contrario que el Cu las concentraciones más altas están presentes en las zonas de mayor influencia marina (Tabla I): Canales de Padre Santo y Punta Umbría (2428,5 y 2313,1 ppm, respectivamente) y las menores en la zona de mezcla del estuario del río Tinto (1398,7 ppm). De las fracciones, en la fácilmente reducible se acumula entre el 82 % y el 90 % de la concentración total de este elemento, mientras que en la orgánica y la residual se encuentra menos del 7 % de la concentración total. Esto le confiere al Zn junto con el Cu una alta movilidad geoquímica. La distribución entre fracciones es muy similar entre las diferentes zonas estudiadas (Fig. 2).

Arsénico

La concentración media de este elemento supera en todas las estaciones de muestreo los 20 ppm, alcanzándose valores extremos de 600 ppm (estación T-3, primera campaña de muestreo). Las con-

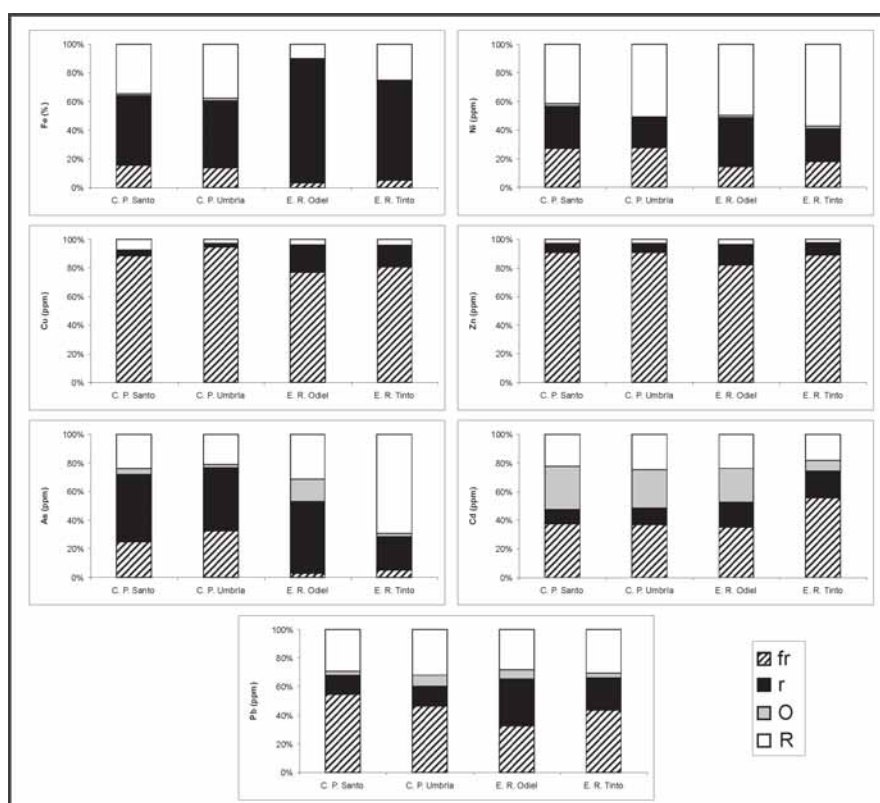


Fig. 2.- Gráficos de porcentajes acumulativos de Fe, Ni, Cu, Zn, As, Cd y Pb entre las fracciones fácilmente reducible (fr), reducible (r), orgánica (o) y residual (R) en las cuatro zonas de estudio.

Fig. 2.- Graphs of cumulative percentage of Fe, Ni, Cu, Zn, As, Cd and Pb partitioned among the easily reducible (fr), reducible (r), organic (o) and residual phases (R) in the four study zones.

centraciones más altas se observan en las zonas de mezcla de los estuarios de los ríos Odiel y Tinto, 182,2 y 217,3 ppm, respectivamente. Esta distribución de las concentraciones de As en la MS es similar a la que se observa en los sedimentos superficiales (López-González *et al.*, 2004). La distribución entre fracciones muestra diferencias significativas entre las tres zonas estudiadas. En los Canales de Padre Santo y Punta Umbría las mayores cantidades de As están asociadas a las fracciones reducible (entre el 55 % y el 40 % de la concentración total) y fácilmente reducible (entre el 30 % y 20 %). En la zona de mezcla del Odiel el 50 % se asocia a la fracción reducible, el 30 % a la residual y algo menos del 20 % a la orgánica. En el estuario del Tinto la fracción más importante es la residual, donde se concentra 70 % del As total, seguida por la fracción reducible con el 20 % (Fig. 2). Hay que destacar que en todos los casos la concentración de As asociada a las fracciones biodisponibles (fr, r y o) es muy alta alcanzado en muchas de las estaciones cantidades superiores a las 50 ppm.

Cadmio

La concentración media total de Cd oscila entre 5 y 37 ppm (Tabla I) y mues-

tra, al igual que el Ni y Zn, los valores más altos en los Canales de Padre Santo y Punta Umbría, con concentraciones dos veces superiores a las presentes en las zonas de mezcla de ambos ríos (ERT y ERO). Estas concentraciones son mayores en varios ordenes a las que están presentes en los sedimentos superficiales, donde la concentración media es de 1,9 ppm (López-González *et al.*, 2004). Al contrario que en el caso de los restantes elementos estudiados, una importante cantidad del Cd presente en la MS está asociado a la fracción orgánica, entre el 35 % y el 10 %. No obstante es en la fracción fácilmente reducible donde se observan las mayores concentraciones de este metal, entre el 35 % y el 55 % de la cantidad total de Cd. Hay que destacar que en todos los sectores las concentraciones de Cd presentes en las fracciones biodisponibles es superior al 75 % de la concentración total, superándose en algunas de las estaciones las 50 ppm.

Plomo

Al igual que el Cd, el Pb muestra las concentraciones totales más altas en las zonas externas del sistema (CPS y CPU), 450 ppm y 461 ppm (Tabla I). Estas concentra-

		Fe (%)	Ni (ppm)	Cu(ppm)	Zn(ppm)	As(ppm)	Cd(ppm)	Pb(ppm)
C.P. Santo	fr	0,369	6,888	2271,272	2209,027	20,777	12,145	247,032
	r	1,154	7,527	109,845	141,228	38,936	3,373	60,881
	o	0,031	0,412	2,123	10,843	3,645	9,819	11,204
	R	0,827	10,518	183,338	67,411	19,756	7,289	131,807
	T	2,382	25,345	2566,578	2428,509	83,115	32,626	450,924
C.P. Umbria	fr	0,279	5,873	2253,745	2105,388	24,252	13,746	213,736
	r	0,940	4,513	67,332	132,696	33,020	4,119	64,215
	o	0,034	0,187	1,211	10,793	1,707	10,084	35,492
	R	0,766	10,811	68,217	64,224	15,701	9,098	148,165
	T	2,019	21,383	2390,505	2313,100	74,682	37,048	461,608
E.R. Odiel	fr	0,334	2,601	2332,093	1271,074	5,297	4,907	69,789
	r	8,635	6,348	635,600	208,631	92,059	2,445	79,340
	o	0,077	0,281	10,166	7,791	27,672	3,276	15,656
	R	1,011	9,167	113,064	59,459	57,186	3,341	68,232
	T	10,058	18,397	3090,923	1546,954	182,214	13,969	233,016
E.R. Tinto	fr	0,781	2,279	2651,282	1244,480	10,860	2,764	100,796
	r	10,650	2,929	488,443	120,117	50,708	0,942	53,361
	o	0,036	0,207	14,319	4,074	5,434	0,371	7,323
	R	3,848	7,220	137,765	30,038	150,383	0,902	70,942
	T	15,314	12,636	3291,809	1398,708	217,385	4,979	232,423

Tabla I.- Valor medio de las concentraciones de fraccionación de Fe, Ni, Cu, Zn, As, Cd and Pb en la materia en suspensión de los cuatro sectores de estudio y valor medio de las concentraciones totales.

Table I.- Mean Fe, Ni, Cu, Zn, As, Cd and Pb partitioning concentrations in suspended matter from the four study sectors and mean total concentrations.

ciones son inferiores a la concentración media de este elemento en los sedimentos superficiales (649, 5 ppm, en López-González *et al.*, 2004). Las mayores cantidades de Pb se observa en la fracción fácilmente reducible (entre el 55% y el 30% de la concentración total), seguida por la fracción residual que mantiene proporciones muy estables en los cuatro sectores (entre el 30% y el 32%). También es significativa la cantidad de Pb asociada a la fracción reducible, donde se concentra entre el 15% y el 30% de este metal. Estas proporciones se mantienen muy uniformes en todos los sectores, salvo en la zona de mezcla del estuario del Odiel donde la concentración de Pb asociada a la fracción reducible es significativamente mayor (Fig. 2). En todos los casos la concentración de Pb asociada a las fracciones biodisponibles es superior al 60% de la cantidad total de este metal en la MS, destacando las zonas de intercambio entre el estuario y la costa adyacente (Canales de Padre Santo y Punta Umbria) donde las cantidades de Pb biodisponible superan las 300 ppm.

Conclusiones

La materia en suspensión (MS) de la Ría de Huelva muestra altas concentraciones de Fe (7,4%) y metales pesados. Entre los metales las concentraciones medias más altas corresponden al Cu (2834 ppm) seguidas por las de Zn (1921 ppm), Pb (344 ppm), As (139 ppm), Cd (22 ppm) y Ni (19 ppm). Estas elevadas concentraciones se corresponden con las altas cantidades de estos mismos elementos en los sedimentos superficiales de este sistema estuarino y están originadas por los aportes ácidos de los ríos Tinto y Odiel. Aunque no se pueden descartar procesos de desorción de estos elementos desde el sedimento hacia la materia en suspensión. Estas concentraciones tan elevadas se observan a lo largo de todo el sistema, desde las zonas de mezcla de ambos ríos, hasta los canales de intercambio con la costa cercana. Incluso, en el caso del Ni, Zn, Cd y Pb, las concentraciones son mucho más altas en estas zonas de intercambio.

El análisis del fraccionamiento de estos metales, indica que una parte importante de la concentración total de los elementos estudiados se asocia a fases con una alta movilidad química. Destacando el caso de los metales con mayor potencial de toxicidad, así más del 50% de las concentraciones de As, Cd y Pb presente en la MS corresponden a fracciones lábiles o muy lábiles y con un alto índice de biodisponibilidad.

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

- Bendell-Young, L. I., Dutton, M. y Pick, F. R. (1992). *Biogeochemistry*, 17, 15-29.
- Bendell-Young, L. I., Thomas, C. A. y Stecko, J. R. P. (2002). *Applied Geochemistry* 17, 1563-1582.
- Campbell, P. G. C. y Tessier, A. (1989). En: *Aquatic Ecotoxicology: Fundamental Concepts and Methodologies*, (A. Boudou y F. Ribeyre, Eds.), CRC Press, 125-148.
- Carro, B. (2002). *Sedimentación reciente en el estuario del Río Tinto*. Trabajo de Investigación (inédito), Univ. de Huelva, 137 p.
- López-González, (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.
- López-González, N., Borrego, J., Carro, B. y Lozano-Soria, O. (2005). *Geogaceta*, 37, 219-226.
- Peijnenburg, W. J. G. M. y Pager, T. (2003). *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 56, 63-77.
- Ridgway, J. y Shimmield, G. (2002). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 55, 903-928.
- Stecko, J. R. P. y Bendell-Young, L. I. (2000). *Applied Geochemistry*, 15, 753-775.