

# Caracterización hidroquímica de los arroyos que vierten a la Ría de Huelva

## *Hydrochemical characterisation of streams draining into the Ría of Huelva*

C.R. Cánovas <sup>(1)</sup>, M. Olías <sup>(2)</sup>, J.C Cerón <sup>(2)</sup>, J.M. Nieto <sup>(3)</sup>

<sup>(1)</sup> Servicios Centrales de I + D. Universidad de Huelva. Edificio Marie Curie. Campus 'El Carmen'. 21071 Huelva. carlos.ruiz@dgeo.uhu.es

<sup>(2)</sup> Dpto. de Geodinámica y Paleontología. Universidad de Huelva. Campus 'El Carmen'. 21071 Huelva. manuel.olias@dgyu.uhu.es, ceron@uhu.es

<sup>(3)</sup> Dpto. de Geología. Universidad de Huelva. Campus 'El Carmen'. 21071 Huelva. jmnieto@uhu.es

### ABSTRACT

*The estuary known as Ría of Huelva receives the flow of two rivers intensely affected by acid mine drainage (AMD), the Odiel and Tinto rivers. The aim of this work is to evaluate the quality and the seasonal variations of the surface waters, not affected by AMD, which drain into the Ría of Huelva. We carried out a sampling campaign during one year in seven streams which drain an agricultural area with some small villages. The hydrochemistry of these streams depends on the lithology of the catchment and anthropogenic inputs. The seasonal dilution of organic discharges and the leaching of nitrates from agricultural activities are the main parameters affecting the quality of the water of these streams.*

**Key words:** *Ría of Huelva, surface waters, hydrochemistry, pollution, nitrates*

*Geogaceta, 37 (2005), 107-110*

*ISSN:0213683X*

### Introducción

La Ría de Huelva es un estuario formado hace unos 6500 años en el último periodo interglacial (Borrego *et al.*, 1995). Este sistema recibe los aportes de los ríos Tinto y Odiel, que drenan la Faja Pirítica Ibérica (FPI) y transportan enormes cantidades de metales hacia la Ría (Braungardt *et al.*, 2003). Ésta no es la única fuente de contaminación metálica de la Ría, ya que existe un complejo industrial (el Polo Químico de Huelva) que vierte sus efluentes en el estuario, si bien estos vertidos están disminuyendo de forma notable en los últimos años.

Actualmente, el aporte contaminante vertido a la Ría está siendo cuantificado mediante el proyecto "Evaluación del aporte contaminante a la Ría de Huelva", realizado por la Universidad de Huelva y financiado por la Consejería de Medio Ambiente, en el que se pretende determinar la carga contaminante de origen minero, industrial y otras fuentes de origen difuso.

El objeto de este trabajo es determinar la calidad de las aguas de los principales arroyos que vierten directamente a la Ría de Huelva, así como sus variaciones estacionales.

### Marco hidrológico

La zona de estudio se encuentra en la parte baja de la Depresión del Guadalquivir, limitada al norte por los afloramientos de los materiales paleozoicos de la meseta que siguen una dirección aproximada ENE-OSO (ITGE-Junta de Andalucía, 1998). El relleno sedimentario de la cuenca lo constituyen fundamentalmente materiales de origen marino, a excepción de los depósitos finales que son fluvio-marinos, fluviales o eólicos debido a la continentalización de la Depresión desde finales del Plioceno.

Los arroyos estudiados, aunque pertenecen a las cuencas de los ríos Tinto y Odiel, drenan directamente a la Ría de Huelva (Fig. 1). Se trata de arroyos con caudales muy irregulares, alimentados por la escorrentía superficial generada durante las precipitaciones intensas junto con algunos aportes de aguas subterráneas.

Las precipitaciones en la zona de estudio oscilan entre los 600-800 mm anuales. Los mayores caudales se alcanzan en la época húmeda (de noviembre a marzo), descendiendo considerablemente durante el estiaje, hasta tal punto que llegan a secarse durante la época estival.

Las cuencas de estos arroyos se ubican sobre los acuíferos Ayamonte-Huelva (unidad hidrogeológica 04.12) y Almonte-Marismas (unidad hidrogeológica 04.14). En las cercanías de la Ría de Huelva, el nivel freático se aproxima a la superficie topográfica, alimentando los arroyos (Olías *et al.*, 2004).

### Metodología

Se ha realizado un muestreo mensual durante el año hidrológico 2002/2003 en siete arroyos que vierten sus aguas directamente en la Ría de Huelva. La selección de los mismos se hizo en base al tamaño de sus cuencas, la cuantía y continuidad de los aportes y la facilidad de muestreo. La superficie de sus cuencas (Tabla I) varía entre los 8 km<sup>2</sup> del arroyo Cañada del Rincón (MA1) y los aproximadamente 188 km<sup>2</sup> del arroyo Candón (MA6). El arroyo Estero Domingo Rubio, en la zona de muestreo, forma un humedal bien desarrollado, declarado como Paraje Natural.

En campo se determinaron los siguientes parámetros: temperatura del agua, temperatura ambiente, pH, conductividad eléctrica, oxígeno disuelto (en mg/L y en porcentaje de saturación) y potencial redox. En cada punto se tomaron dos muestras en botes de polietileno,

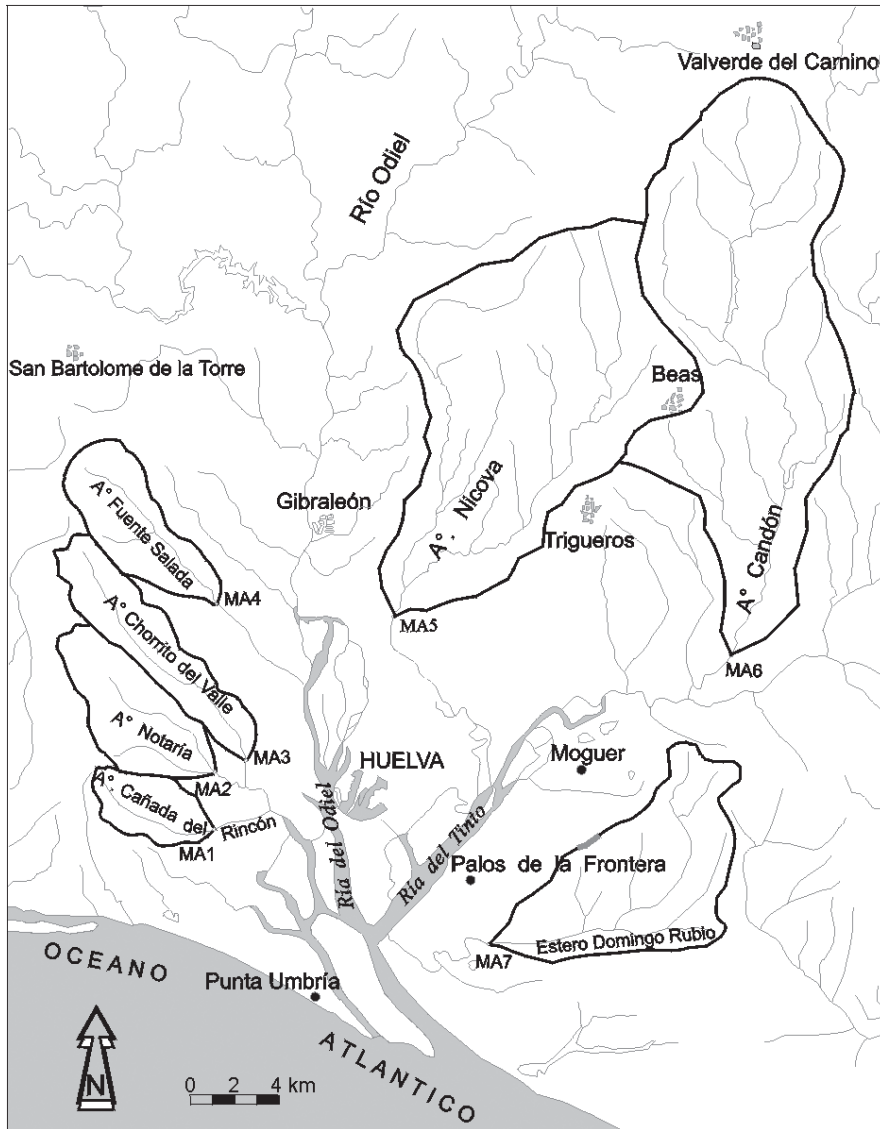


Fig. 1.- Localización de los arroyos muestreados y sus cuencas de drenaje.

Fig. 1.- Location of the sampled streams and their drainage catchments.

una para la determinación de cationes y otra para la determinación de aniones. La muestra para la determinación de cationes fue filtrada (0.45 mm) y conservada en frío previa acidificación hasta pH menor de 2 con ácido nítrico suprapuro.

Los análisis químicos de las muestras se realizaron en los Servicios Centrales de I+D de la Universidad de Huelva. Se determinaron los siguientes cationes: Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Fe, Mn, así como SiO<sub>2</sub>, mediante un espectrómetro de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (OES-ICP), marca Jobin Yvon (JY ULTIMA 2). En los dos últimos muestreos (mayo y junio de 2003) se determinaron, además, los siguientes metales: Al, As, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Sr Tl, V, y Zn. El NH<sub>4</sub><sup>+</sup> se determinó mediante electrodo selectivo.

Los estándares multielementales de calibración fueron realizados a partir de pa-

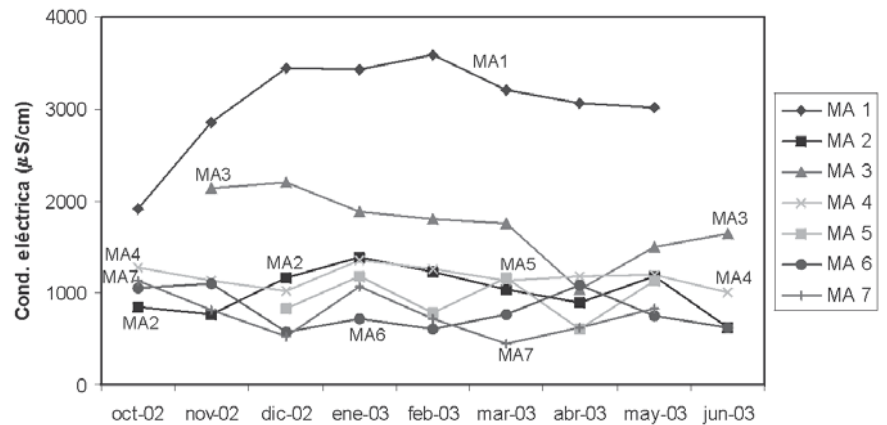


Fig. 2.- Evolución estacional de la conductividad eléctrica de los arroyos muestreados (Leyenda: ver Tabla I).

Fig. 2.- Seasonal evolution of electric conductivity in the sampled streams (Legend: see Table I).

trones individuales certificados (SCP SCIENCE).

La determinación de los aniones: Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, F<sup>-</sup> se realizó mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC), con un cromatógrafo iónico marca Dionex DX-120 con columna AS 9-HC de 4 x 250 mm y membrana supresora ASRS-ULTRA de 4mm. La determinación de bicarbonatos fue realizada por triplicado mediante valoración volumétrica con HCl 0.01 N, utilizando verde de bromocresol como indicador, dentro de las 12 horas siguientes a la toma de muestra

**Resultados**

En la tabla I se exponen los valores medios de los parámetros determinados para los diferentes arroyos muestreados. No se muestran los resultados de As, Be, Cd, Co, Cr, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Tl y V porque en todos los casos estuvieron por debajo del límite de detección. Hay que señalar también que no existen muestras en el periodo de julio a septiembre de 2003 porque en este periodo todos los arroyos se secaron completamente.

Las aguas superficiales de estos arroyos presentan facies que van desde cloruradas sódicas hasta bicarbonatadas cálcicas. El valor medio de pH de los arroyos se aproxima a 8 (Tabla I), si bien a lo largo del año los valores oscilan entre 7 y 9, rango característico de las aguas superficiales cuyo pH está regulado por el sistema carbonatado.

Las aguas más salinas corresponden a los arroyos Cañada del Rincón (MA1) y Chorrío del Valle (MA3), con 3,07 y 1,69 mS/cm de conductividad eléctrica media, respectivamente. El resto de los arroyos presentan valores medios de conductividad

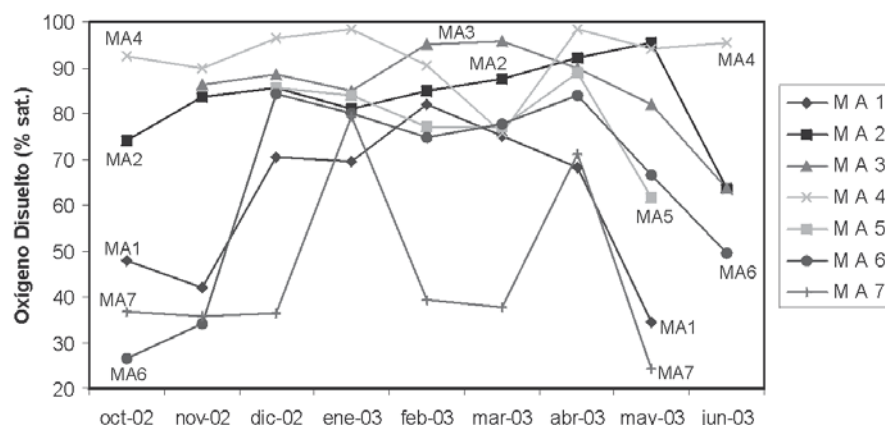


Fig. 3.- Evolución estacional del oxígeno disuelto en los arroyos muestreados (Leyenda: ver Tabla I).

Fig. 3.- Seasonal evolution of dissolved oxygen in the sampled streams (Legend: see Table I).

que oscilan entre 0,8 y 1,2 mS/cm.

La cantidad de oxígeno disuelto en el agua de los arroyos estudiados está condicionada fundamentalmente por la descomposición de la materia orgánica presente y la actividad fotosintética. Los porcentajes medios en saturación de oxígeno para estos arroyos oscilan entre el 45% en el arroyo Estero Domingo Rubio (MA7) y el 93% del arroyo Fuente Salada (MA4).

En cuanto a los nitratos, destaca el valor más elevado correspondiente al arroyo Cañada del Rincón (MA1) con concentraciones medias de 36 mg/L. El resto de los puntos presenta valores en torno a 10 mg/L, excepto el arroyo Estero Domingo Rubio que presenta la menor concentración de nitratos (MA5) con 5 mg/L.

Los resultados de metales traza obtenidos en los dos últimos muestreos indican concentraciones bajas (Tabla I). Únicamente parece destacar el arroyo Cañada del Rincón (MA1) que presenta valores elevados de Al (0,8 mg/L) y Zn (1 mg/L).

Respecto a las variaciones estacionales a lo largo del periodo de muestreo, se han representado como más significativas la evolución de la conductividad eléctrica, oxígeno disuelto y concentración de nitratos (Figs. 2 a 4). La conductividad eléctrica no parece presentar variaciones estacionales claras (Fig. 2) a excepción del arroyo Cañada del Rincón (MA1), que presenta los mayores valores de conductividad eléctrica, y donde se observa un mínimo durante el otoño, un máximo en los meses de invierno y un descenso progresivo en la primavera.

En la evolución anual del oxígeno disuelto (Fig. 3) se observan valores más bajos en otoño y final de primavera. Este pa-

trón es mucho más claro en los arroyos Cañada del Rincón (MA1), Candón (MA6) y

Estero Domingo Rubio (MA7), aunque en este último punto también durante el invierno se tienen valores bajos de saturación de oxígeno disuelto (en torno al 40%).

En cuanto a las concentraciones de nitratos (Fig. 4) nuevamente en el punto MA1 (arroyo Cañada del Rincón) se observa una evolución claramente definida, con valores mínimos en el otoño, máximos en invierno y un descenso progresivo a partir de la primavera, tendencia similar a la observada para la conductividad eléctrica (Fig. 2). En los arroyos Fuente Salada (MA3) y Nicova (MA4) parece observarse una evolución parecida, aunque peor definida. En el resto no existe un patrón estacional claro.

### Discusión y Conclusiones

Las características físico-químicas de los arroyos vienen condicionadas por la

	MA1	MA2	MA3	MA4	MA5	MA6	MA7
Área cuenca (km <sup>2</sup> )	8.3	29.2	19.3	27.0	149.6	188.1	79.8
Temperatura (°C)	12.9	13.9	13.5	14.5	14.0	15.4	15.1
Cond. eléctrica (mS/cm)	3.07	1.07	1.69	1.16	0.95	0.81	0.77
pH	7.78	7.66	7.94	7.97	7.74	7.62	7.15
Eh (mV)	170	186	174	184	200	206	154
O <sub>2</sub> disuelto (% Sat.)	65	84	86	93	83	64	45
O <sub>2</sub> disuelto (mg/L)	7.5	8.9	9.0	9.6	8.8	7.0	4.8
Ca (mg/L)	106	69	98	63	83	62	32
Mg (mg/L)	76	22	36	26	20	13	15
Na (mg/L)	268	86	160	99	65	37	52
K (mg/L)	6.5	9.4	8.6	7.4	3.0	1.6	10.0
NH <sub>4</sub> (mg/L)	0.2	0.3	0.5	0.1	0.2	0.1	0.3
SiO <sub>2</sub> (mg/L)	18.1	15.5	12.9	18.1	9.6	8.8	3.7
HCO <sub>3</sub> (mg/L)	459	181	196	194	210	196	119
SO <sub>4</sub> (mg/L)	204	100	170	91	69	54	61
Cl (mg/L)	414	113	242	172	107	64	97
F (mg/L)	0.52	0.10	0.06	0.05	0.00	0.06	0.24
NO <sub>2</sub> (mg/L)	0.15	0.29	0.19	0.09	0.08	0.35	0.32
PO <sub>4</sub> (mg/L)	0.34	0.31	0.43	0.07	0.24	0.09	0.19
NO <sub>3</sub> (mg/L)	36.0	13.9	11.4	9.9	9.5	8.5	5.1
Al (µg/L)	757	40	51	86	76	174	41
Ba (µg/L)	259	132	85	129	126	68	80
Cu (µg/L)	7	6	11	4	4	5	4
Fe (µg/L)	163	566	221	576	330	270	828
Li (µg/L)	26	13	16	11	23	10	3
Mn (µg/L)	9	186	192	520	67	150	336
Sn (µg/L)	82	379	0	114	0	11	0
Sr (µg/L)	573	390	716	427	686	383	0
Zn (µg/L)	1006	498	339	317	695	560	467

Tabla I.- Valores medios de los parámetros determinados (MA1: Arroyo Cañada del Rincón, MA2: Arroyo Notaría, MA3: Arroyo Chorrillo del Valle, MA4: Arroyo Fuente Salada, MA5: Arroyo Rivera de Nicova, MA6: Arroyo Candón, MA7: Arroyo Estero Domingo Rubio).

Table I.- Mean values of the measured parameters (MA1: Cañada del Rincón Creek, MA2: Notaría Creek, MA3: Chorrillo del Valle Creek, MA4: Fuente Salada Creek, MA5: Rivera de Nicova Creek, MA6: Candón Creek, MA7: Estero Domingo Rubio Creek).

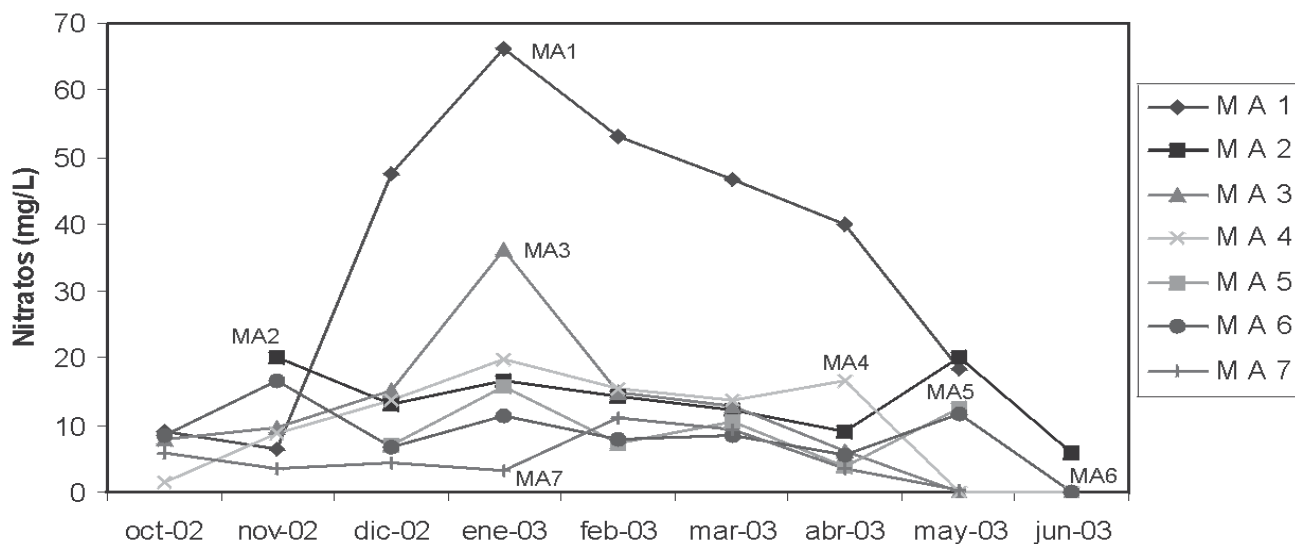


Fig. 4.- Evolución estacional de la concentración de nitratos en los arroyos muestreados (Leyenda: ver Tabla I).

Fig. 4.- Seasonal evolution of nitrate concentration in the sampled streams (Legend: see Table I).

litología de los materiales que atraviesan, así como por la influencia de las actividades que tienen lugar en su cuenca de drenaje. Los arroyos que vierten directamente a la Ría de Huelva tienen valores de pH neutros, al contrario que los ríos Tinto y Odiel (a cuyas cuencas pertenecen) pues discurren por materiales neógenos y cuaternarios situados al sur de la FPI.

El principal problema de los arroyos muestreados es la contaminación orgánica por los vertidos de aguas residuales. El arroyo Cañada del Rincón (MA1), es el que presenta peores características de calidad, con elevada conductividad eléctrica, bajos valores de oxígeno disuelto y altos contenidos en nitratos y algunos metales como Al y Zn. Este arroyo recibe las aguas residuales de una zona de chalets y parcelas agrícolas, así como pequeñas industrias agropecuarias, que no disponen de redes de saneamiento ni sistemas de depuración de aguas. El arroyo Candón (MA6) presenta también una contaminación por las aguas residuales de pequeños núcleos de población.

El arroyo Estero Domingo Rubio (MA7), que forma un humedal declarado Paraje Natural, también presenta bajos valores de oxígeno disuelto. En esta zona las aguas subterráneas presentan concentraciones muy elevadas de nitratos debido al cultivo intensivo de la fresa

(Cánovas *et al.*, 2004), sin embargo este arroyo es el que presenta la menor concentración de nitratos (Tabla I). Estas condiciones parecen deberse a las características especiales de este tipo de ecosistemas: son sistemas eutróficos donde el oxígeno se consume debido a los restos vegetales y la concentración de nitratos es baja pues estos compuestos son utilizados como nutrientes por la abundante vegetación.

En cuanto a la evolución estacional de los parámetros estudiados, se observa que las peores condiciones en cuanto a oxígeno disuelto (valores por debajo del 40% de saturación) se producen durante el otoño y últimos meses de la primavera. En estas épocas las altas temperaturas provocan que exista menos oxígeno disuelto en el agua y los bajos caudales circulantes hacen que la dilución de los vertidos contaminantes sea menor. Aquellos arroyos menos afectados por los vertidos de materia orgánica, no sufren estas variaciones estacionales tan acusadas en la concentración de oxígeno disuelto.

En el arroyo Cañada del Rincón (MA1), el más contaminado, se observa una clara evolución estacional de la conductividad eléctrica y las concentraciones de nitratos, con los máximos valores en invierno y los mínimos en otoño y primavera. Esta evolución podría ser debi-

da al lixiviado de los nitratos de origen agrícola, junto con otras sales, que se produciría en la época de mayores precipitaciones.

#### Agradecimientos

Este trabajo se ha realizado en el marco del Convenio de Investigación "Evaluación del aporte de contaminantes a la Ría de Huelva", financiado por la Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía.

#### Referencias

- Borrego, J., Morales J.A. y Pendón, J.G. (1995). *Special Publication of the International Association of Sedimentology* (B. W. Flemming y Bartholomäa, Eds.), vol. 24, 151-170
- Braungardt, C.B., Achterberg, E.P., Elbaz-Poulichet, F. y Morley, N.H. (2003). *Applied Geochemistry*, 18, 1757-1771.
- Cánovas, C.R., Olías, M., Cerón, J.C. y Nieto, J.M. (2004). *Geo-Temas*, 6, 149-152.
- ITGE-Junta de Andalucía. (1998). *Atlas Hidrogeológico de Andalucía*. Ed. ITGE. Madrid. 216 p.
- Olías, M., Cánovas, C.R., Cerón, J.C. y Nieto, J.M. (2004). *Geo-Temas*, 6, 173-176.