

Biodisponibilidad de Fe y metales pesados en los sedimentos de la Ría de Huelva (SO de España)

Bioavailability of Fe and heavy metals in sediments from the Ria of Huelva (South-Western Spain)

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

Departamento de Geología, Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Huelva, 21071, Huelva, España. nieves.lopez@dgeo.uhu.es

ABSTRACT

Bioavailability of Fe, Cu, Zn, As, Cd and Pb has been studied in 17 samples of surface sediments of the Ria of Huelva. In all cases, total concentration of these elements is high, especially of Zn (1660,6 ppm), followed by Cu (1499,9 ppm), Pb (919,2 ppm), As (432,5 ppm) and Cd (2,7 ppm). The highest concentrations associated with bioavailable fractions are shown by Zn (86% of total concentration) followed by Cd (76,5%), Fe (59%), Cu (45%), As (32%) and Pb (31%). The main source of metal input are the Tinto and Odiel rivers, which acidic water (pH < 4) discharge coming from acid mine drainage (AMD) to the estuary. Acidic water inputs and mixing processes with sea water are the main control in the spatial distribution of metals and their association with the different target fractions.

Key words: *bioavailability, metals, sediments, acid mine drainage, Odiel and Tinto river estuary.*

*Geogaceta, 37 (2005), 219-222
ISSN:0213683X*

Introducción

La presencia de metales pesados de origen natural o antropogénico en los sedimentos de los sistemas acuáticos, representa uno de los problemas medioambientales más importantes en la actualidad, sobre todo, si tenemos en cuenta que los sedimentos de estos sistemas son un importante reservorio de estos elementos y otras sustancias contaminantes. Además, en estos ecosistemas se produce una intensa interacción entre el sustrato sedimentario y numerosos grupos de plantas y animales. Entre los sistemas acuáticos, los estuarios tienen una especial importancia ya que representan la unión entre los ecosistemas terrestres y los marinos.

Los metales de origen antropogénico introducidos en los estuarios suelen estar presentes en forma particulada y son rápidamente incorporados a compuestos organometálicos o algunas fases minerales. Posteriormente, pasan a formar parte de la materia particulada en suspensión (SPM) y finalmente son incorporados a los sedimentos (Stecko y Bendell-Young, 2000). En general, de la concentración total de un metal presente en el sedimento o la SPM, sólo una parte tiene capacidad para afectar a los organismos que los consumen. Esa parte de la cantidad total del metal es la que se denomina

biodisponible o bioaccesible (Ridgway y Shimmie, 2002; Peijnenburg y Payer, 2003).

La biodisponibilidad de los metales de origen antropogénico con respecto a los organismos presentes en los estuarios (fundamentalmente epifauna e infauna) depende, sobre todo, de la concentración en la que están presentes dichos metales y de la naturaleza de los compuestos geoquímicos a los que se asocian. De estos compuestos geoquímicos, los más importantes que controlan la biodisponibilidad de los metales presentes en la SPM y el sedimento son: 1) materia orgánica, 2) óxidos de Fe y 3) óxidos de Mn (Stecko y Bendell-Young, 2000; Bendell-Young *et al.*, 2002).

El objetivo del presente trabajo es analizar la biodisponibilidad de algunos metales (Fe, Cu, Zn, As, Cd y Pb) en los sedimentos de la Ría de Huelva, sistema estuarino afectado por drenaje ácido de mina, y determinar los factores de control que afectan a la distribución espacial de estos elementos.

Zona de estudio

La desembocadura de los estuarios de los ríos Tinto y Odiel es conocida como Ría de Huelva y esta localizada en el sector central de la Costa de Huelva, en el

noroeste del Golfo de Cádiz. Dinámicamente, el estuario tiene una fuerte influencia mareal que controla los procesos de mezcla de agua en el interior del sistema. La onda de marea presenta, en su desplazamiento por el 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 Media (Borrego, 1992; Borrego *et al.*, 1995).

Las características hidroquímicas del agua y sus variaciones espaciales permiten dividir la ría de Huelva en tres sectores diferentes (Carro, 2002; López-González, 2002). Estos sectores son (Fig. 1):

Subsistema Punta Umbría y Canal del Padre Santo (zona 1). Es el sector del estuario con menor influencia fluvial. El pH del agua oscila entre 6,5 y 8,2 mientras que la clorinidad muestra valores superiores a 17 g·l⁻¹.

Zona de mezcla del Río Odiel (zona 2). En esta zona tiene lugar la mezcla entre los aportes acuáticos del río Odiel y el agua marina aportada por la marea. En este sector los valores de pH varían entre 4,5 y 8, y la clorinidad entre 2,6 g·l⁻¹ y 21 g·l⁻¹.

Zona de mezcla del Río Tinto (zona 3). Es la zona de influencia directa de los aportes del río Tinto y muestra un fuerte gradiente longitudinal oscilando los valo-

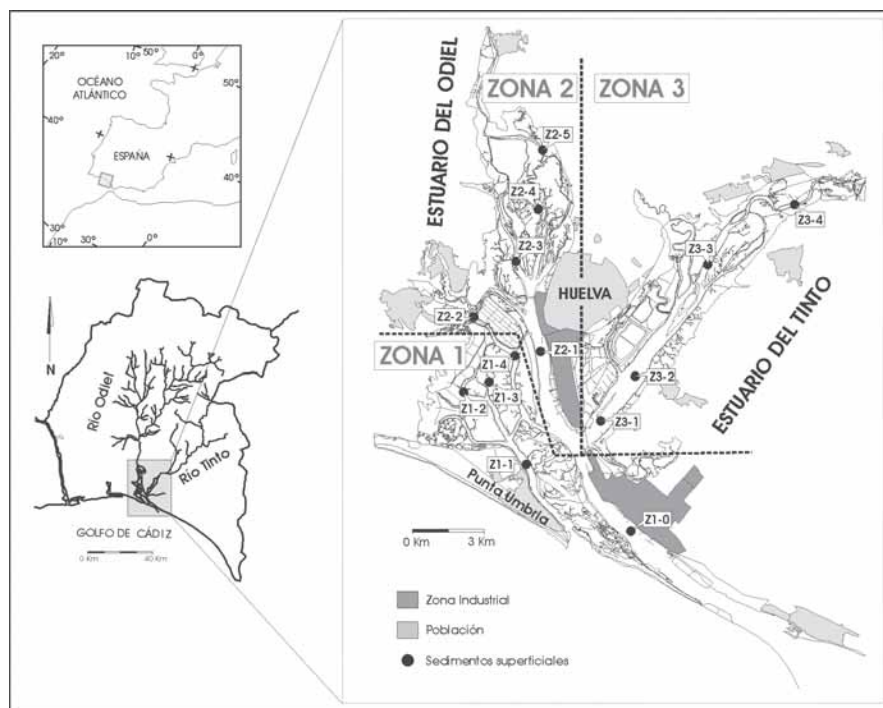


Fig. 1.- Localización de las tres zonas diferenciadas en el estuario de los ríos Tinto y Odiel, junto con la situación de las muestras de sedimentos superficiales.

Fig. 1.- Local setting of the Odiel and Tinto estuary zones, with indication of surface sediment samples sites.

res de pH del agua entre 2,5 y 7, y la clorinidad entre 1,7 g·l⁻¹ y 19,5 g·l⁻¹.

Metodología

Las muestras de sedimento superficial se han recogido mediante una draga de impacto de tipo *Van Veen Grab*. Las muestras, una vez secas y tamizadas, se homogeneizan y se separan 4 submuestras que se trituran en un mortero de ágata. Las 4 submuestras son tratadas con sendos extractantes de acuerdo con el método propuesto por Bendell-Young *et al.* (1992) y Stecko y Bendell-Young (2000). Se ha utilizado esta metodología con el fin de determinar las concentraciones de metales (Fe, Cu, Zn, As, Cd y Pb) asociados a tres fracciones biodisponibles y una residual, definidas como: 1) *Óxidos de Mn y Fe fácilmente reducibles (FR)*, que corresponden a las formas amorfas de óxidos de Fe y óxidos de Mn, 2) *Fe reducible (R)*, formadas por óxidos cristalinos de Fe, 3) *Metales asociados a la materia orgánica (O)*, y 4) *Metales residuales (AR)*.

El Fe y el resto de los elementos traza se han analizado en los laboratorios de los Servicios Centrales de Investigación de la Universidad de Huelva mediante espectrometría de masas (ICP-MS).

Concentración y partición de Fe y elementos traza

Los valores medios de las concentraciones de los elementos estudiados en las distintas fracciones analizadas se muestran en la Tabla I.

Hierro

La concentración media de Fe alcanza el 10,4% en peso, observándose los mayores valores en las muestras situadas en las zonas de mezcla de los ríos Odiel y Tinto, mientras que las menores aparecen en los sedimentos de la zona 1. Las mayores concentraciones de Fe se asocian a las fracciones fácilmente reducible (FR) y residual (AR), que representan entre el 30% y el 60% de la concentración total de Fe. En la fracción reducible (R) la concentración media es el 16,5% del total, mientras que en la fracción asociada a la materia orgánica (O), no supera el 2%. Si comparamos las diferentes zonas, se observa que la distribución de Fe en las diferentes fracciones permanece muy constante, sin diferencias significativas (Fig. 2). Esto indica que una vez que tiene lugar la precipitación de los oxi-hidróxidos

Facilmente Reducible (FR)

	Fe	Cu	Zn	As	Pb	Cd
Zona 1	3,29	136,28	890,75	10,60	13,07	0,99
Zona 2	3,79	79,71	778,25	7,26	20,03	1,17
Zona 3	5,40	110,14	524,82	16,50	21,36	1,34
Media	4,24	113,51	805,72	11,28	19,00	1,22

Reducible (R)

	Fe	Cu	Zn	As	Pb	Cd
Zona 1	1,40	101,02	634,47	58,75	191,57	0,25
Zona 2	1,54	127,12	561,57	44,29	140,55	0,23
Zona 3	1,91	105,65	281,99	63,23	178,96	0,30
Media	1,68	119,91	554,11	57,21	178,07	0,27

Orgánica (O)

	Fe	Cu	Zn	As	Pb	Cd
Zona 1	0,00	288,73	3,84	52,24	0,07	0,02
Zona 2	0,10	635,45	12,89	57,29	11,77	0,03
Zona 3	0,01	60,85	6,29	26,70	0,89	0,04
Media	0,05	401,50	8,65	51,33	5,40	0,03

Residual (AR)

	Fe	Cu	Zn	As	Pb	Cd
Zona 1	3,29	653,95	226,55	138,53	273,90	0,35
Zona 2	3,79	711,81	174,68	178,78	144,72	0,32
Zona 3	5,40	894,41	211,56	517,23	1124,03	0,76
Media	4,24	780,25	214,27	259,47	447,04	0,46

Tabla I.- Valor medio de las concentraciones totales de Fe, Cu, Zn, As, Pb y Cd (en ppm) en los sedimentos de las tres zonas de estudio.

Table I.- Mean of Fe, Cu, Zn, As, Pb and Cd total concentrations (in ppm) in sediments from the three study zones.

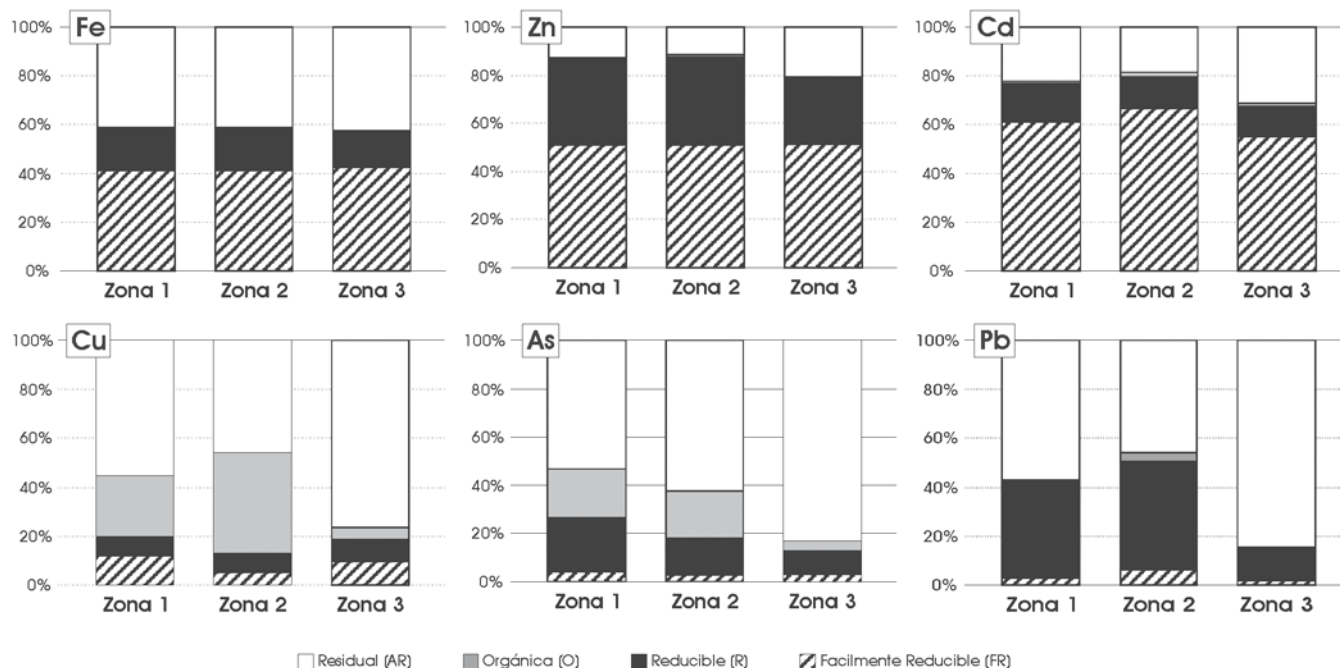


Fig. 2.- Porcentaje de partición de Fe, Zn, Cd, Cu, As y Pb entre las fracciones fácilmente reducible (FR), reducible (R), orgánica (O) y residual (AR), en las tres zonas de estudio.

Fig. 2.- Percent of Fe, Zn, Cd, Cu, As and Pb partitioned among the easily reducible (ER), reducible (R), organic (O) and residual phases in the three study zones.

de Fe en las zonas de mezcla ácida, éstos son redistribuidos por todo el sistema sin sufrir cambios geoquímicos apreciables.

Cobre

La concentración media de Cu es de 1415,2 ppm, variando entre 305,6 ppm y 3698,9 ppm. Las muestras de la zona de mezcla del río Odriel, son las que presentan las concentraciones absolutas más altas (>1500 ppm). En esta zona, las mayores cantidades de Cu se encuentran en la fracción residual (AR) y orgánica (O), que representan el 86% de la concentración total (Fig. 2). En las muestras de la zona 3 (zona de mezcla del río Tinto), la mayor concentración de Cu se observa en la fracción residual (AR) alcanzando el 77% de la concentración total, mientras que las menores concentraciones se dan en la fracción orgánica (<5%). Por el contrario en las zonas 1 y 2, donde los valores medios de pH son más elevados, una parte importante del Cu se concentra en la fracción orgánica (22% y 41%, respectivamente). Esto indica que, en dichas zonas, el Cu muestra una tendencia más pronunciada a formar compuestos organometálicos que a hacerlo con los óxidos de Fe y Mn.

Zinc

Este elemento presenta las concentraciones totales más altas de todos los metales analizados, alcanzando un valor me-

dio 1582,7 ppm. Las concentraciones más altas son las presentes en los sedimentos de la zona 1, superando 1600 ppm. Las más bajas se observan en los sedimentos de la zona 3, con una concentración media inferior a 1200 ppm. El hecho de que las concentraciones más altas de Zn se encuentren en los sedimentos de la zona 1, indica que este elemento presenta una gran capacidad de dispersión. Así, en las zonas de mezcla ácida (zonas 2 y 3), el Zn aportado por los ríos tiende a mantenerse en disolución, mientras que en la zona de alta salinidad (30 ‰) o zona 1, la concentración de Zn disuelto disminuye. Este elemento muestra las mayores concentraciones en la fracción fácilmente reducible (ER) y las menores en la fracción asociada a los compuestos orgánicos (O), con concentraciones medias de 805,7 ppm y 8,6 ppm, respectivamente (Fig. 2).

Arsénico

La concentración media de este elemento es de 379,3 ppm, oscilando entre 83,1 ppm y 972,2 ppm. En este caso, son las muestras de la zona 3 las que contienen unas mayores concentraciones de As, con un valor medio superior a 600 ppm, más del doble que las concentraciones medias de las muestras de las zonas 1 y 2. Teniendo en cuenta todo el conjunto de muestras, las concentraciones más altas se encuentran en la fracción residual (AR) y las menores en la fácilmente redu-

cible (FR), con valores de 259,5 ppm y 11,2 ppm respectivamente (Fig. 2). La mayor parte del As presente en los sedimentos de la zona de mezcla del río Tinto aparece en la fracción residual (AR), que representa el 82% de la concentración total. Esto indica que la mayor parte del As llega al estuario asociado a fases minerales estables, probablemente como material detrítico transportado en suspensión. Algunos minerales primarios como la arsenopirita (FeSAs), procedentes de la meteorización de los yacimientos de sulfuros masivos situados en la cabecera del río, son frecuentes en los depósitos fluviales, situados aguas arriba del estuario (Hudson-Edwards *et al.*, 1999).

Cadmio

Este elemento es el que muestra las concentraciones totales más bajas, con un valor medio de 1,9 ppm. La concentración media más alta de Cd se observa en los sedimentos de la zona 3, con valores medios de 2,4 ppm. Hay que destacar que estas concentraciones son muy superiores a las que contienen los sedimentos marinos (0,003 ppm, en McLennan y Murray, 1999). Por fracciones, destacan las concentraciones de Cd presentes en la fácilmente reducible (FR), donde se acumula entre el 55% y el 70% de la concentración media total de este elemento, por el contrario, la fracción orgánica (O) no supera el 5% (Fig. 2).

Plomo

La concentración media absoluta de Pb es de 649,5 ppm, oscilando entre 155,1 ppm y 3128 ppm. Los sedimentos de la zona de mezcla del río Tinto (zona 3) son los que presentan las mayores concentraciones, superando el valor medio las 1200 ppm, por el contrario los valores más bajos se observan en los sedimentos de la zona 2, donde la concentración media es de 305 ppm. El Pb presente en los sedimentos de la zona 3 se encuentra mayoritariamente asociado a la fase residual (AR), donde se concentra el 84% del Pb total (Fig. 2), mientras que en la zona 2 la mayor parte del Pb se asocia a la fase reducible (48%). En las tres zonas, más del 90% de la concentración total de Pb se encuentra en las fracciones reducible (R) y residual (AR).

Conclusiones

Los sedimentos superficiales de la Ría de Huelva muestran altas concentraciones de Fe y metales pesados. Las concentraciones medias más altas corresponden al Zn (1660,6 ppm), seguidas por las de Cu (1499,9 ppm), Pb (919,2 ppm), As (432,5 ppm) y Cd (2,7 ppm). Estas elevadas concentraciones están originadas por los aportes fluviales de los ríos Tinto y Odiel, afectados por drenajes ácidos de mina, y por los vertidos industriales. El

análisis de las fracciones biodisponibles, indica que las concentraciones más altas las presentan el Zn (86% de la concentración total) seguido del Cd (76,5%), Fe (59%), Cu (45%), As (32%) y Pb (31%). Hay que destacar el caso del Cu y del As, ya que una parte importante de la fracción biodisponible se asocia a los compuestos orgánicos. Los aportes de aguas ácidas fluviales ($\text{pH} < 4$) y sus procesos de mezcla con agua de mar, débilmente básica (pH entre 7 y 8), constituyen el principal control en la distribución espacial de los metales y su asociación con las diferentes fracciones. El caso más destacado es el del Zn, con las concentraciones más altas en los sedimentos de la zona 1 (sin influencia fluvial directa). Esto se debe a que dicho elemento se mantiene en disolución en las zonas de mezcla de los ríos, donde los valores de pH son inferiores a 5. El caso contrario es el de Fe, que precipita, preferentemente, en la zona de mezcla de ambos ríos dando lugar a una concentración más alta de dicho elemento en los sedimentos de estas zonas.

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

- 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.
- Borrego, J. (1992). *Sedimentología del estuario del río Odiel (Huelva, S.O. España)*. Tesis Doctoral, Univ. Sevilla, 296 p.
- Borrego, J., Morales, J.A. y Pendón, J.G. (1995). *Special Publications In Associated Sedimentologist*, 24, 151-170
- Carro, B. (2002). *Sedimentación reciente en el estuario del Río Tinto*. DEA, Univ. Huelva, 137 p.
- Hudson-Edwards, K. A., Schell, C. y Macklin, M. (1999). *Applied Geochemistry*, 14, 1015-1030.
- López-González, N. (2002). *Descripción e interpretación de las facies deposicionales del sector interno en el Estuario del río Odiel*. DEA, Univ. Huelva, 124 p.
- McLennan, S. M. y Murray, R. W. (1999). En: *Encyclopedia of Geochemistry*. Kluwer Academic Pub., 282-292.
- 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.