

# Factores de enriquecimiento metálico en sedimentos holocenos del estuario del río Tinto (SO de España)

## *Metal Enrichment Factors in Holocene Sediments in the Tinto River Estuary (SW 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

*Metal concentration in sediments samples from two vibracores in the Tinto river estuary it has been determined. The enrichment factors (EF) of metal associated to sulphide deposits (Fe, Cu, Zn, Pb and As), in most cases, is over 2. Cu, Zn and As have much higher EF, over 10 in surficial samples. The progressive shallowness of the estuary has undergone a relative increase in acidic river water volume with respect to seawater. This effect has originated a downstream displacement of acid mixing processes affecting the estuary, which is reflected in higher metal concentration in sediments of the outer zones of the system.*

**Key words:** geochemistry, enrichment factor, Holocene sediments, Tinto estuary, Spain

*Geogaceta*, 37 (2005), 223-226  
ISSN:0213683X

### Introducción

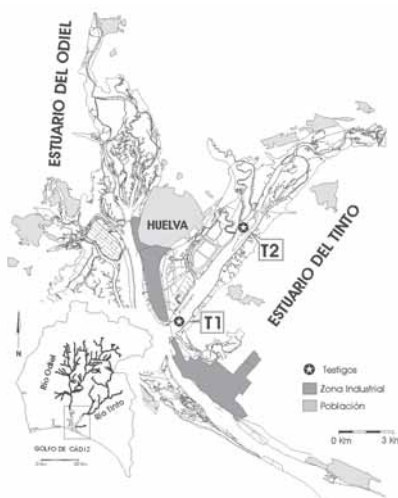
Los aportes de aguas ácidas se caracterizan por mostrar altas concentraciones de Fe y sulfatos, pH bajos y elevadas concentraciones de una amplia variedad de metales (Webster *et al.*, 1998). En estuarios afectados exclusivamente por procesos de mezcla salina, los procesos de adsorción de los metales y otros elementos traza sobre partículas de oxihidróxidos de Fe, tienen lugar en zonas de baja clorinidad (Sholkovitz y Szymezak, 2000). Sin embargo, en sistemas acuosos afectados por drenajes ácidos los procesos de adsorción/desorción se ven alterados por las fuertes variaciones de pH (Achterberg *et al.*, 2003), ya que los bajos valores de pH (<4) que se alcanzan, inhiben los procesos de adsorción y los metales se mantienen en las fases disueltas hasta que alcanzan las zonas de alta clorinidad, donde precipitan.

El principal objetivo de este trabajo es describir e interpretar, mediante la utilización de los factores de enriquecimiento (EF), la evolución de la concentración metálica en los sedimentos holocenos de dos testigos localizados en el estuario del río Tinto.

### Localización

La Ría de Huelva está constituida por los estuarios de los ríos Odiel y Tinto, siendo este último el que ocupa el sector

más oriental del sistema (Fig. 1). Este estuario recibe los aportes del río Tinto, cuya cuenca de drenaje atraviesa los materiales de la Faja Pirítica Ibérica (unidad más meridional del Macizo Hespérico) que constituye el mayor distrito minero de sulfuros masivos del mundo. La explotación intensiva de estos sulfuros comenzó en la Edad del Cobre (1200-1500 años BC, Leblanc *et al.*, 2000), detectándose los efectos más recientes de la actividad minera en el registro sedimentario comprendido entre los 200 y los 130 años BP (Davis *et al.*, 2000).



**Fig. 1.-** Estuario del río Tinto y localización de los testigos estudiados (T1 y T2).

**Fig. 1.-** Tinto river estuary and studied core sites (T1 and T2).

Este sistema estuarino presenta un régimen mesomareal semidiurno, con un rango medio de marea de 2,69 m, que puede llegar a 3,06 m en mareas vivas o a 1,7 m en mareas muertas. Las contribuciones fluviales del río Tinto presentan un fuerte carácter estacional y una gran variabilidad interanual. La descarga media fluvial es de 8,4 Hm<sup>3</sup>/mes, pudiendo exceder los 55 Hm<sup>3</sup>/mes en los meses lluviosos o ser inferior a 0,5 Hm<sup>3</sup>/mes en los meses de verano (Carro *et al.*, 2003). Los aportes del río Tinto que llegan al estuario se caracterizan por presentar pH < 3, lo que origina unas variaciones de pH en el interior del estuario desde 2,5 (en zonas internas) hasta 7,8 (en zonas externas), variando considerablemente en función del volumen de descarga fluvial y las características de la marea. Además, tanto los sedimentos como las aguas de este estuario contienen gran cantidad de metales pesados procedentes del drenaje ácido y de la actividad industrial (Borrego *et al.*, 2002).

### Muestreo y metodología

En este trabajo se han utilizado 2 testigos (Fig. 1), recogidos mediante el método descrito por Laney *et al.* (1979). En ambos testigos se tomaron muestras de 0,5 cm en intervalos de 40 cm, siendo la longitud de los mismos 3,08 m (T1) y 3,49 m (T2). Para la digestión de sedimentos se ha empleado un ataque triácido (HF-HCl-HNO<sub>3</sub>) con el fin de obtener la

concentración total de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , Cr, Cu, Zn, Pb, As, Ni, V, Sr, Ba, Y,  $\text{TiO}_2$  y Co. La determinación de elementos mayores se ha realizado mediante Espectrometría de Absorción Atómica. Para los elementos Traza se ha empleado Espectrometría de Masas (ICP-MS) en los Servicios Centrales de la Universidad de Huelva.

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

$$EF = ([E] / [Sc])_{\text{sed}} : ([E] / [Sc])_{\text{Bacuta}}$$

donde  $[E]_{\text{sed}}$  es el contenido del elemento analizado en los sedimentos,  $[Sc]_{\text{sed}}$  es el contenido de Sc en los sedimentos,  $[E]_{\text{Bacuta}}$  y  $[Sc]_{\text{Bacuta}}$  son la concentración media del elemento y del Sc 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 obtenidos en los sedimentos han sido calculados utilizando el Sc como elemento de referencia (Shumilin *et al.*, 2002), ya que este elemento se utiliza como indicador de la contribución materiales derivados de la corteza (Chester, 2000). Los valores del testigo de Bacuta, representan la concentración media de los sedimentos depositados entre 2000 y 5300 años BP en un ambiente de canal somero estuarino, con una profundidad menor a 10 m (Borrego *et al.*, 1999). La utilización, como factor de normalización, de la concentración metálica de sedimentos previos a la actividad antrópica en el estuario, permite realizar una mejor aproximación a los niveles de enriquecimiento originados por dicha actividad (Ridgway y Shimmield, 2002).

## Resultados y discusión

A partir de los valores calculados de EF en la figura 2, se pueden diferenciar tres grupos de elementos en los sedimentos de los testigos T1 y T2:

Grupo 1: elementos empobrecidos con  $EF < 1$  (Fe, Cr, Ni, Sr, Y, Ti, V y Co).

Grupo 2: elementos enriquecidos con  $1 < EF < 2$  (Pb).

Grupo 3: elementos muy enriquecidos con  $EF > 2$  (Cu, Zn, As y Ba).

Los dos últimos grupos de elementos corresponden a metales pesados asociados a los yacimientos de sulfuros polimetálicos situados en la cabecera del río Tinto (Leblanc *et al.*, 2000).

La evolución vertical de los valores de EF de los elementos relacionados con los yacimientos de sulfuros (Cu, Zn, Pb y

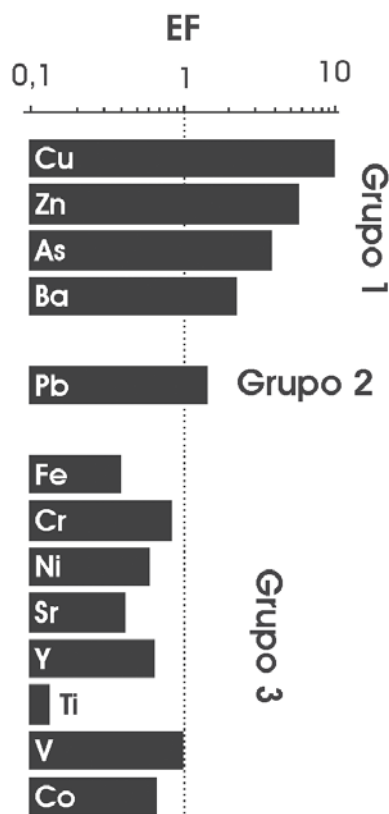


Fig. 2.- Valor medio de los factores de enriquecimiento (EF) y grupos de elementos en los sedimentos de los testigos T1 y T2.

Fig. 2.- Mean enrichment factors (EF) and element groups for studied sediments of T1 and T2 cores.

As) en las muestras del *testigo T1*, indica que este grupo de metales presenta un patrón de evolución similar y permite distinguir tres niveles diferentes (Fig. 3):

*Nivel 1* (entre 3 y 1,7 m de profundidad). Los valores de EF muestran una clara tendencia a la disminución y en el caso del Cu pasan de 16,3 a 1,7 (Fig. 3). En este mismo nivel, el resto de elementos traza mantienen los valores de EF, sin variaciones significativas. Las muestras de este nivel son las que presentan las menores concentraciones absolutas de Fe y elementos traza (Fig. 3) y, por el contrario, las mayores concentraciones de Sr. Este elemento tiene una clara afinidad con el CaO, indicando la presencia de altas concentraciones de carbonatos biogénicos representados por fragmentos de conchas.

*Nivel 2* (entre 1,7 y 0,5 m de profundidad). Los valores de EF sufren un brusco aumento con respecto al nivel inferior, afectando a la mayoría de los elementos traza (Fig. 3). Para las muestras de este nivel, los valores de EF se mantienen bastante constantes y sólo se observa un suave aumento en el caso de algunos elementos. Una tendencia similar puede obser-

varse en las concentraciones absolutas (Fig. 3), excepto en el caso del Sr que presenta una tendencia contraria al resto de elementos traza, sufriendo una clara disminución. Esto indica que para las muestras estudiadas los principales componentes minerales son de origen terrígeno y que la componente bioclástica es escasa.

*Nivel 3* (entre 0,5 y 0 m de profundidad). Las dos muestras de este horizonte son las que presentan los factores de enriquecimiento (EF) más altos, destacando los metales asociados a los yacimientos de sulfuros (Fig. 3). Para todos estos metales el EF supera el valor de 3, resaltando el caso del Zn que en la muestra T1-1 alcanza el valor de 32 con una concentración absoluta de 4123 ppm. Destaca también, el valor de Fe que alcanza concentraciones absolutas del 12,6-13 %, similares a las que muestran los sedimentos superficiales de la Ría de Huelva (Borrego *et al.*, 2002). Sin embargo, la concentración del resto de metales (Cr, V y Sc) no sufre variaciones apreciables y se mantiene entre los mismos rangos que las muestras del nivel 2. En este nivel las concentraciones de Sr son similares a las presentes en el anterior y vuelven a indicar el dominio de los componentes terrígenos.

En el sector del estuario donde se sitúa el testigo T1 (Fig. 1), la tasa de sedimentación ha sido calculada por Morales *et al.* (2003) mediante dataciones de Pb-210 sobre testigos cortos. Según estos autores, la tasa de sedimentación es de 0,26 cm/año, lo que significa que los 50 centímetros superiores del testigo T1 representan la sedimentación durante, aproximadamente, los últimos 200 años. Este periodo coincide con el desarrollo de la minería intensiva a gran escala que llevaron a cabo las compañías británicas en las minas de Río Tinto y que dieron lugar a un gran aumento de los aportes ácidos de la mina (AMD) hacia el estuario (Leblanc *et al.*, 2000). Esto explicaría el incremento de la concentración de Fe, As y del resto de metales asociados a los yacimientos de sulfuros, en las dos muestras más superficiales del testigo T1.

7 kilómetros aguas arriba del testigo T-1, se sitúa el *testigo T2* (Fig. 1), en el que la evolución vertical de los valores de EF permite distinguir dos niveles (Fig. 4):

*Nivel 1* (entre 3,2 y 0,7 m de profundidad). En este nivel el EF de los metales asociados a los yacimientos de sulfuros (Cu, Zn, Pb y As) presenta las mayores concentraciones en las muestras profundas, disminuyendo significativamente hacia superficie (Fig. 4). En el resto de elementos traza, el EF no muestra variacio-

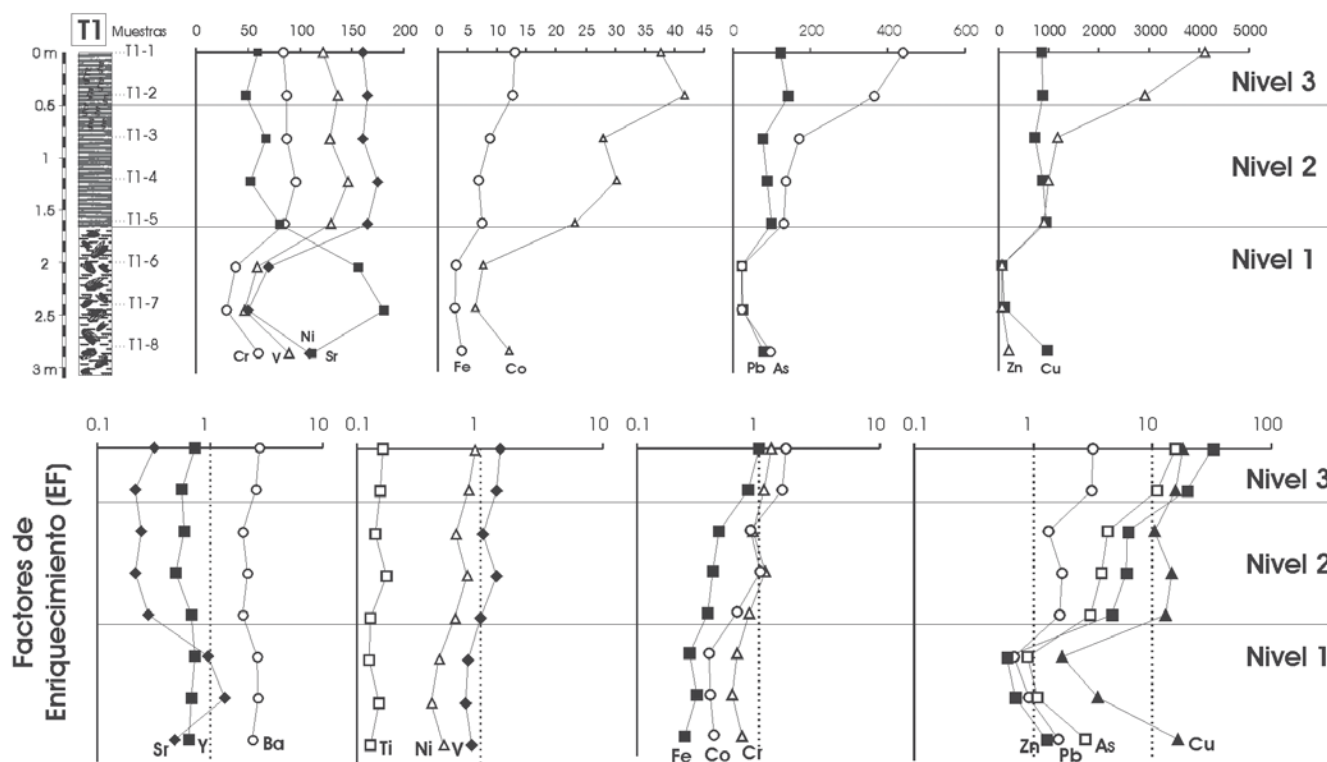


Fig. 3.- Perfiles de concentración absoluta de  $Fe_2O_3$  (en %) y elementos traza (en ppm), y factores de enriquecimiento (EF) en el testigo T1.

Fig. 3.- Vertical profiles of  $Fe_2O_3$  (in %) and trace elements (in ppm) absolute concentrations and enrichment factors (EF) in the core T1.

nes significativas y mantiene valores muy constantes. La evolución vertical de las concentraciones absolutas de  $Fe_2O_3$  y elementos traza en este nivel son muy constantes (Fig. 4), con valores relativamente bajos y similares a las muestras del nivel 1 del testigo T1. Sin embargo, la concentración de Sr en las muestras de este nivel presenta una clara tendencia negativa, disminuyendo de desde 176 ppm (muestra T2-9) hasta 55,5 ppm (muestra T2-3). Esto refleja, de la misma forma que ocurría en el testigo T1, una disminución del CaO de origen biogénico y un aumento de los componentes terrígenos en los sedimentos.

*Nivel 2* (entre 0,7 y 0 m de profundidad). En este nivel la concentración de  $Fe_2O_3$  y de los elementos traza sufre un brusco aumento que se refleja en un gran incremento de los EF (Fig. 4), alcanzando valores similares a los que se observan en el nivel superior del testigo T1. De nuevo, en las dos muestras de este nivel, las concentraciones de metales como Cu, Zn, Pb y As presentan valores muy altos y similares a las de los sedimentos superficiales del sistema estuarino (Borrego *et al.*, 2002).

La tasa de sedimentación determinada para este sector del estuario es de  $0,39 \pm 0,01$  cm/año (Morales *et al.*, 2003). Según esto, los 50 centímetros más superficiales

del testigo T2 representan la sedimentación de los últimos 130 años BP y, por tanto, al igual que ocurre en el testigo T1, el enriquecimiento en Fe y en el resto de los metales que se observa en el nivel más superficial, se debe a la explotación intensiva de los yacimientos de sulfuros en la cabecera del río Tinto entre los años 1860 y 1997.

En los sistemas afectados por AMD los bajos valores de pH favorecen el mantenimiento de los metales en disolución hasta alcanzar las zonas de alta clorinidad, fenómeno que ha sido descrito en el estuario del río Tinto (Achterberg *et al.*, 2003). Así, en la zona de baja clorinidad ( $Cl < 8 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ ) de este estuario los metales se mantienen en las fases disueltas, lo que explicaría cómo los sedimentos depositados en las zonas internas del estuario (testigo T2), situados más cerca de los aportes fluviales ácidos, muestran concentraciones absolutas de metales y valores de EF metálicos inferiores a los sedimentos depositados en zonas más externas (testigo T1). Además, esto es congruente con la disminución en los valores de EF de los metales asociados al drenaje ácido (Cu, Zn, Pb y As) observadas en el nivel inferior del testigo T2.

El continuo proceso de somerización que ha experimentado el estuario desde

los últimos 6000 años (Borrego *et al.*, 1999), ha dado lugar a una disminución del prisma de marea (volumen de agua que ocupa los sectores estuarinos situados entre los niveles de marea baja y marea alta) y a un aumento, relativo, del volumen de agua fluvial con respecto al volumen de agua marina/mareal. En estas condiciones las zonas de mezcla salina y mezcla ácida se desplazan aguas abajo, hacia los sectores externos del estuario, y originan una disminución del pH en las zonas internas, manteniéndose los metales en las fases disueltas y disminuyendo la concentración de éstos en la materia particulada en suspensión, y por tanto, en los sedimentos. Hay que tener en cuenta que los sedimentos depositados en estos sectores del estuario se originan, mayoritariamente, a partir de procesos de floculación (Dalrymple *et al.*, 1992; Borrego, 1992) y mantienen unas características geoquímicas muy similares a las de la materia particulada en suspensión (Carrero *et al.*, 2003).

## Conclusiones

En dos testigos localizados en el sector central del estuario del río Tinto, la composición geoquímica de los sedimentos muestra elevadas concentraciones de Cu, Zn, As, Pb y Ba, metales asociados

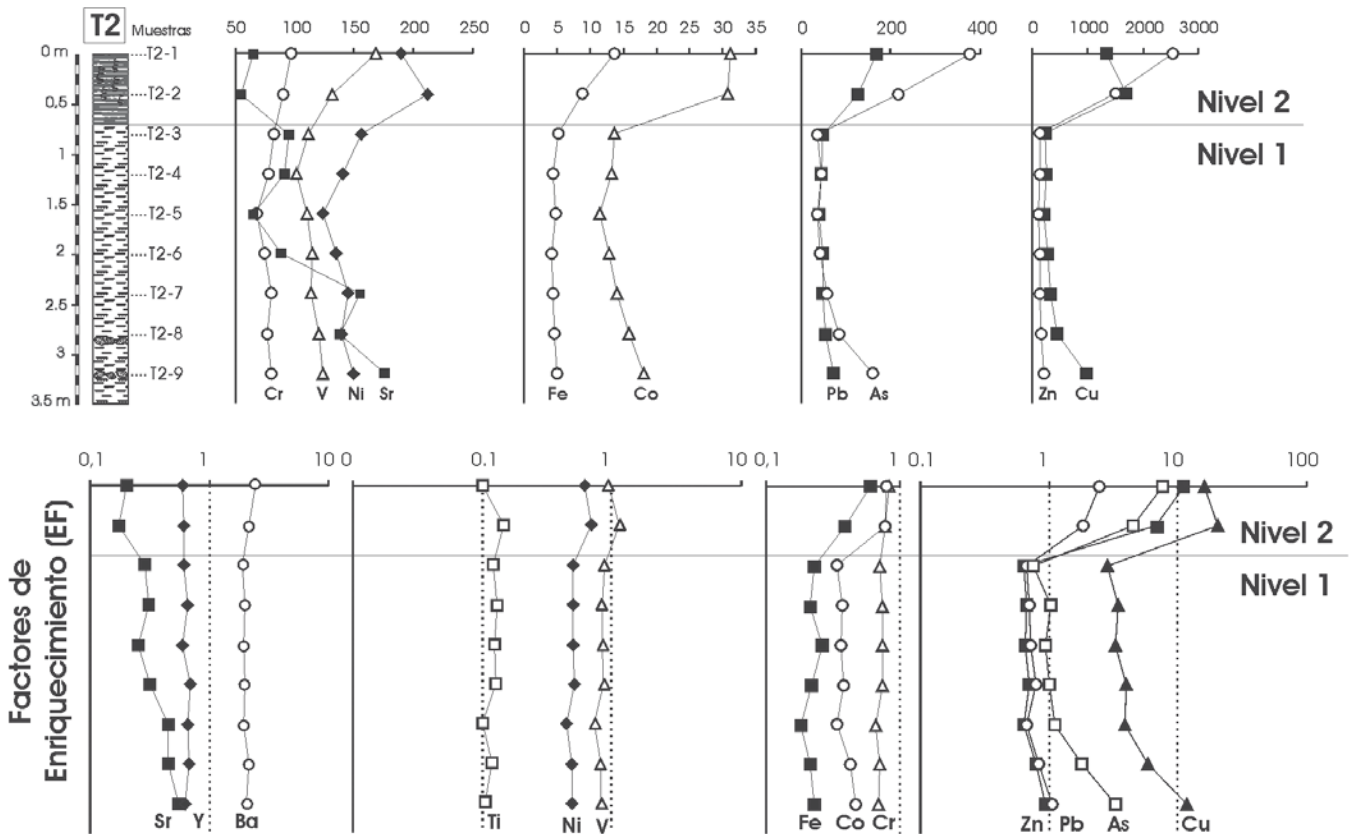


Fig. 4.- Perfiles de concentración absoluta de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (en %) y elementos traza (en ppm), y factores de enriquecimiento (EF) en el testigo T2.

Fig. 4.- Vertical profiles of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (in %) and trace elements (in ppm) absolute concentrations and enrichment factors (EF) in the core T2.

con el drenaje ácido de mina del río Tinto. La progresiva somerización que ha sufrido el estuario en los últimos 6000 años ha originado un decrecimiento progresivo del prisma de marea, y como consecuencia, un incremento relativo del volumen de agua ácida fluvial (pH < 3) que sufre procesos de mezcla con el agua marina neutra o ligeramente básica (pH entre 7-8,2). Este efecto ha dado lugar a un desplazamiento de los procesos de mezcla ácida y salina, desde los sectores internos hacia los más externos del estuario. De esta forma, la zona de máxima concentración metálica se desplaza en el mismo sentido, por lo que los sedimentos de las zonas externas son los que presentan las concentraciones más elevadas.

En el estuario del Tinto, los procesos de precipitación-floculación tienen lugar en las zonas de alta clorinidad, al contrario de lo que ocurre en sistemas estuarinos no afectados por AMD, donde estos procesos se dan en zonas de baja clorinidad. Estas características explican los altos valores de EF (> 2) y las elevadas concentraciones absolutas de metales asociados a sulfuros metálicos (Cu, Zn, Pb, As y Ba) presentes en los sedimentos.

**Agradecimientos**

Este trabajo ha sido financiado por el proyecto DGCICYT PB93-1205, el Plan Nacional R y D, el proyecto REN2002-03979 y la Consejería de Educación y Ciencia de la Junta de Andalucía (PAI RNM-276). Se agradece especialmente la colaboración de la Autoridad Portuaria de Huelva.

**Referencias**

Achterberg, E.P., Herzl, V.M.C., Braungardt, C.B. y Millward, G.E. (2003). *Environmental Pollution*, 121, 283-292.  
 Borrego, J. (1992). *Sedimentología del estuario del río Odiel (Huelva, S.O. España)*. Tesis Doctoral, Univ. Sevilla, 296 p.  
 Borrego, J., Morales, J. M., de la Torre, M. L. y Grande, J. A. (2002). *Environmental Geology*, 41, 785-796.  
 Borrego, J., Ruiz, F., González-Regalado, M. L., Pendón, J. G. y Morales, J. A. (1999). *Quaternary Science Reviews*, 18, 769-788.  
 Carro, B., López-González, N., Borrego, J. y Morales, J. A. (2003). *Thalassas*, 19 (2b), 143-144.  
 Chester, R. (2000). *Marine Geochemistry*.

Cambridge Univ. Press, 506 p.  
 Dalrymple, R. W., Zaitlin, B. A. y Boyd, R. (1992). *Journal of Sedimentary Petrology*, 62, 1130-1146.  
 Davis, R. A. Jr., Welty, A. T., Borrego, J., Morales, J. A., Pendón, J. G. y Ryan, J. G. (2000). *Environmental Geology*, 39, 1107-1116.  
 Lanesky, D. E., Logan, B. W., Brown, R. G. y Hine, A. C. (1979). *Journal of Sedimentary Petrology*, 39, 655-657.  
 Leblanc, M., Morales, J. A., Borrego, J. y Elbaz-Poulichet, E. (2000). *Economic Geology*, 95, 655-662.  
 Morales, J. A., San Miguel, E. G. y Borrego, J. (2003). *Geogaceta*, 33, 15-18.  
 Ridgway, J. y Shimmield, G. (2002). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 55, 903-928.  
 Sholkovitz, E. y Szymezak, R. (2000). *Earth and Planetary Science Letters*, 178, 299-309.  
 Shumilin, E. N., Carriquiry, J. D., Camacho-Ibar, V. F., Sapozhnikov, D., Kalmikov, S., Sánchez, A., Aguiñiga-García, S. y Sapozhnikov, Y. A. (2002). *Marine Chemistry*, 79, 113-131.  
 Webster, J. G., Swedlund, P. J., Webster, K. S. (1998). *Environmental Science and Technology*, 32, 1361-1368.