

Comportamiento del FE y otros metales en el agua de un sistema fluviomarino afectado por procesos de mezcla ácida (Ría de Huelva, España)

Fe and Metals behaviour in a fluvial-sea system affected by acid mixing processes (Ría of Huelva, Spain)

B. Carro, J. Borrego y N. López-González

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

ABSTRACT

Fe, Ni, Cu, Zn and Cd concentrations have been analyzed in 14 water samples in three cruises along of a estuary system affected by acid mixing processes. In the sectors of the estuary where the mixing processes takes place, Fe and heavy metals dissolved show to a behaviour non-conservative vs pH and the conductivity. Even so the water of the marine zone contains still metal concentrations greater than typically marine waters.

Key words: Metals, Water, Acid mine drainage, Odiel and Tinto river estuary.

Geogaceta, 43 (2007), 71-74
ISSN: 0213683X

Introducción

Los procesos de drenaje ácido de mina (DAM), representan uno de los problemas medioambientales más generalizados a escala mundial. En general este tipo de drenaje suele afectar a sistemas fluviales y sus efectos sobre las características biogeoquímicas de éstos ha sido foco de atención de numerosos estudios. Sin embargo, en pocos casos estos procesos afectan directamente a sistemas estuarinos y sus efectos sobre ellos son poco conocidos (Parkman, 1996; Braungardt *et al.*, 2003). En ambientes de este tipo las características físico-químicas del agua están fuertemente controlada por los procesos de mezcla salina, originados por dilución de agua dulce con pH débilmente ácidos (valores de pH entre 5,9 y 7) en agua marina con pH débilmente básicos (8,2) y por las complejas pautas de circulación provocadas por los flujos mareales. Cuando estos ambientes se ven afectados por drenajes ácidos, caracterizados por valores de pH inferiores a 3 y altas concentraciones de sulfatos y metales pesados disueltos, sus condiciones ecológicas se ven gravemente afectadas.

Uno de los efectos más perniciosos de los drenajes ácidos es el provocado por las altas concentraciones de metales disueltos que transportan, muchos de ellos con un alto potencial tóxico. En general, en una primera etapa los metales disueltos son transferidos a

la materia en suspensión mediante procesos de absorción originados por variaciones de las constantes físico-químicas del agua y posteriormente, la materia en suspensión se deposita en condiciones de baja energía dando lugar a horizontes de sedimentos con altas concentraciones de metales pesados. Esto provoca que los ambientes afectados por drenajes ácidos muestren malas condiciones ecológicas con altas concentraciones de metales y otras sustancias tóxicas en las fases disueltas, materia en suspensión y sedimentos.

En este contexto un problema fundamental es conocer los mecanismos de transporte de metales disueltos y los procesos de transferencia de estos entre las fases disueltas y particuladas en los sistemas acuáticos en general y en los estuarios en particular.

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.

Las características hidroquímicas del agua y sus variaciones espaciales permiten dividir la ría de Huelva en tres sectores dife-

rentes (Carro, 2002; López-González, 2002). Estos sectores son (Fig. 1):

- *Subsistema Punta Umbría y Canal del Padre Santo*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*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*³. Es la zona de influencia directa de los aportes del río Tinto muestra un fuerte gradiente longitudinal oscilando los valores 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

Se han estudiado muestras de agua recogidas en tres campañas diferentes: 11 de febrero (muestreo 1), 29 de abril (muestreo 2) y 10 de junio de 2003 (muestreo 3). Las muestras se han tomado en 13 puntos distribuidos a lo largo de todo el sistema estuarino (Fig. 1) y se midieron los valores de pH y conductividad *in situ*. Las muestras de agua se recogieron en botellas de polietileno de

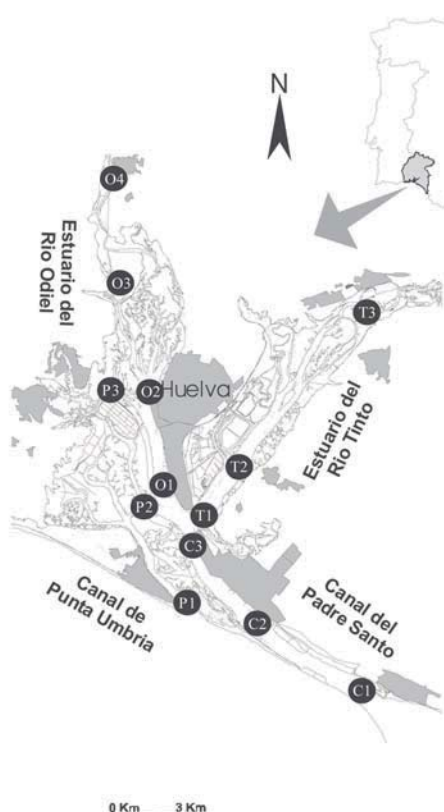
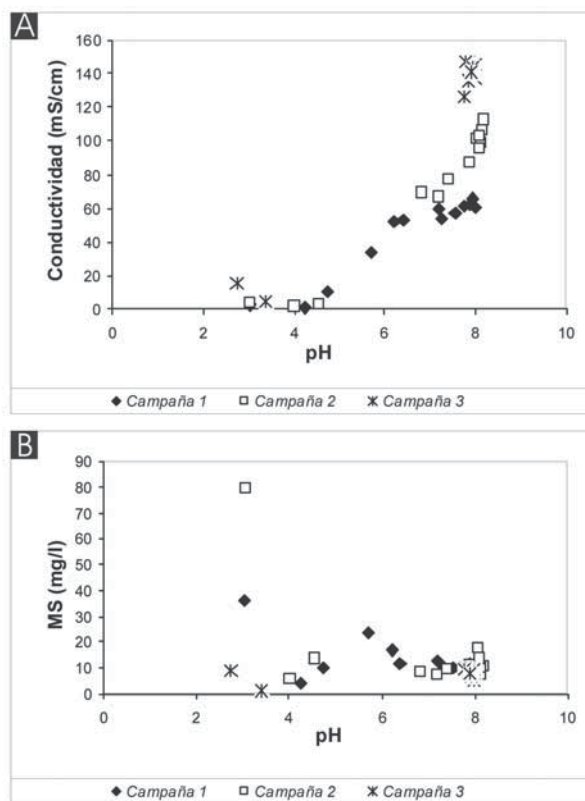


Fig. 1.- Localización de las tres zonas diferenciadas en la Ria de Huelva, junto con la localización de las estaciones de muestreo.

Fig. 1.- Local setting of the Ria of Huelva zones, with indication of samples station .

Fig. 2.- Representación de las relaciones pH vs conductividad (A) y contenido en materia en suspensión (B) de las muestras de agua del estuario.

Fig. 2.- Plots of the relationships of pH vs conductivity (A) and content in suspended matter (B) of estuary water samples.



500 ml y se filtraron inmediatamente después del muestreo a través de filtros milipore de teflón de 0,45 µm, manteniéndose en frío. Las muestras se acidificaron con HNO₃ suprapur Merk hasta un pH inferior a 2.

El análisis de las muestras de agua filtrada se realizó en los laboratorios de los Servicios Centrales de I+D de la Universidad de Huelva. Para determinar la concentración de los elementos estudiados se utilizó Espectrometría de Masas (HP4500). La calibración externa se realizó con la solución multielemental SPEX 1 (REE) incluyéndose una solución control de 10 µg·l⁻¹ periódicamente durante el análisis. El límite de detección fue de 0,01 µg·l⁻¹ con una precisión mayor al 5% RSD para todas las medidas.

Resultados

Los valores medios de pH, conductividad y las concentraciones medias de materia en suspensión (MS) y de los elementos estudiados en las distintas campañas realizadas se muestran en la tabla I.

pH, Conductividad y concentración de Materia en Suspensión

Los valores de pH varían entre 2,7 en el sector alto de la ZMT y 8,2 en las zonas del estuario con mayor influencia marina (CPS y CPU). En todo el sistema los valores más bajos se observan en la campaña de invierno (11 de febrero) debido a que el aporte de

agua ácida de los ríos es mayor. Los valores de pH más constantes se dan en los CPS y CPU, donde oscilan entre 8,2 y 7,6. Por el contrario en la zona de mezcla de los dos ríos se observa un importante gradiente longitudinal con valores de pH muy bajos en la zona de mayor influencia fluvial (entre 2,7 y 3) y valores neutros o débilmente básicos en la confluencia de las zonas de mezcla (entre 7 y 8).

La conductividad del agua de los ríos que alcanza el estuario es alta, oscilando entre 2 y 15 mS/cm. Esto es debido a alta concentración de sulfato disuelto que caracteriza el agua de ambos ríos y que es una de las consecuencias típicas de los procesos de AMD. Aguas abajo, en la zona de mezcla de los dos ríos, la conductividad desciende alcanzándose los valores mínimos cuando se alcanzan valores de pH entre 3,7 y 4,3 (Fig. 2A). Este descenso es debido a una rápida precipitación del sulfato fluvial disuelto, originando niveles de acumulación de sulfatos en las zonas intermareales altas en los sectores superiores de las zonas de mezcla (Carro, 2002; López-González, 2002). Hacia la confluencia de las zonas de mezcla los valores de conductividad aumentan rápidamente (desde 0,8 hasta 150 mS/cm) por efecto de las sales disueltas en el agua marina. Los valores de conductividad más alta se observan durante la campaña de verano debido al menor aporte fluvial, por el contrario los valores más bajos ocurren durante la campaña de invierno.

Las concentraciones más altas de MS se observan en las muestras situadas en los sectores altos de las zonas de mezcla de ambos estuarios (Fig. 2B), caracterizadas por los valores de pH más bajos. Estas concentraciones sufren un acusado descenso en la zona con valores de pH entre 3 y 4. Este descenso se corresponde con la zona de mayor concentración de Fe en los sedimentos y puede deberse al depósito en condiciones de baja energía de los oxihidróxidos de Fe formados aguas arriba cuando las condiciones de neutralización ácida alcanzan valores de pH entorno a 3,5 (Braungardt *et al.*, 2003) (Fig. 2B). Otro máximo de concentración de MS tiene lugar en valores de pH cercanos a 5,5 y que se corresponde con la zona de mayor transferencia de algunos metales traza desde la fase disuelta a la fase particulada (Carro *et al.*, 2005) y que origina un aumento significativo de concentración de la partículas sólidas en el agua del sistema.

Hierro

El contenido en Fe disuelto oscila entre 0,9 y 35,6 mg/l, observándose las concentraciones más elevadas en las estaciones más altas de las zonas de mezcla de ambos ríos y las menores en los CPS y CPU, donde la concentración se mantiene constante a lo largo de las tres campañas (0,9 mg/l).

En la zona de pH comprendido entre 2,5 y 3 tiene lugar un descenso muy acusado del contenido en Fe disuelto (variando de con-

¹ CPU y CPS; ² ZMO; ³ ZMT

centraciones superiores a 80 mg/l a otras inferiores a 3.5 mg/l) (Fig. 3A). Este rápido descenso tiene lugar en la zona de baja conductividad (<5 mS/cm). Para valores de pH y conductividad superiores la cantidad de Fe permanece muy constante oscilando entre 3 y 0.9 mg/l. En otros estuarios no afectados por mezcla ácida, también se ha observado una pérdida significativa de la concentración de Fe disuelto en la zona de baja salinidad; pero esta no es tan acusada como en nuestro caso. Trabajos anteriores han puesto de manifiesto que el hierro disuelto presenta una fuerte asociación con pequeñas partículas y coloides, y la coagulación sal-inducida es el principal mecanismo responsable de la pérdida del Fe disuelto en las zonas de mezcla de aguas (Sholkovitz, 1976; Sañudo-Wilhelmy *et al.*, 1996). Sin embargo, en la ría de Huelva este proceso tiene lugar en una zona de muy baja clorinidad (Elbaz-Poulichet *et al.*, 1999) y puede estar inducido por la rápida precipitación de oxihidroxidos de Fe al elevarse el pH por encima de 3.

Níquel

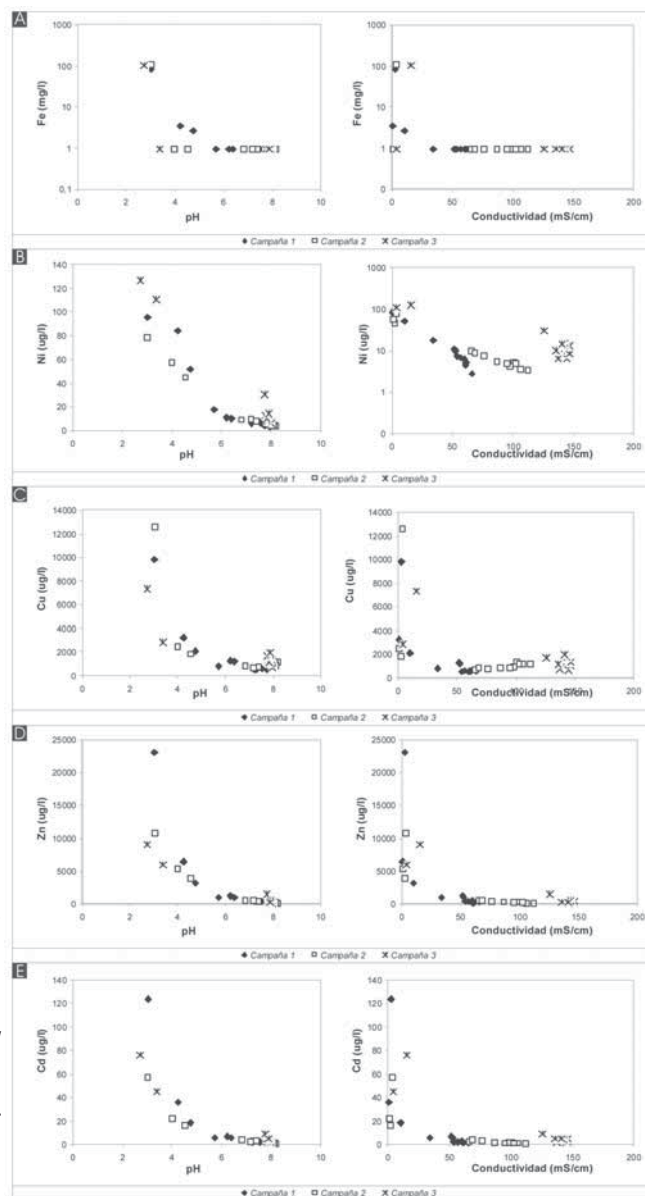
Las concentraciones medias de Ni que se observan a lo largo de todo el sistema (Tabla I) son similares a las presentes en otros estuarios (entre 50 y 2 mg/l) (Wang *et al.*, 2003). Tan solo las muestras situadas en los sectores altos de las zonas de mezcla de los ríos Odiel y Tinto superan estas concentraciones, variando entre 90 y 126 mg/l. Este elemento no tiene relación directa con los lixiviados ácidos de mina que afectan a estos ríos y sus concentraciones son relativamente bajas comparadas con la de otros metales.

Este elemento muestra en sistemas estuarinos usualmente, un comportamiento conservativo (Salomons y Förstner, 1984). Sin embargo en la ría de Huelva el Ni muestra un comportamiento no conservativo, sufriendo una brusca disminución en la concentración en la zona de baja conductividad (<50 mS/cm) entre valores de pH comprendidos entre 2,7 y 5,7 (Fig. 3B); en esta zona la concentración de Ni disminuye desde 126,7 mg/l hasta 17,4 mg/l. La elevada acidez del agua de los ríos Odiel y Tinto mantienen en disolución incluso a los metales no relacionados directamente con el drenaje ácido de mina y en la zona de baja conductividad donde se produce la neutralización del pH tiene lugar la adsorción de los metales disueltos sobre las partículas que conforman el material particulado, fundamentalmente oxihidroxidos de Fe (Achterberg *et al.*, 2003).

En la zona de conductividad media-alta (entre 50 y 150 mS/cm) este elemento muestra un comportamiento claramente

Fig. 3.- Representación de las relaciones pH y conductividad vs el contenido en Fe (A), Ni (B), Cu (C), Zn (D) y Cd (E) de las muestras de agua en las tres campañas de muestreo estudiadas.

Fig. 3.- Plots of the relationships of pH and conductivity vs Fe (A), Ni (B), Cu (C), Zn (D) and Cd (E) of the water samples in the three studied cruises of sampling.



te conservativo mostrando una disminución proporcional al aumento de la conductividad, producto del efecto de dilución que se origina en el proceso de mezcla con el agua procedente del agua de mar.

Cobre

Las concentraciones medias de Cu varían entre 538,2 y 4.706,5 mg/l, aunque en algunas muestras situadas en la zona de mezcla de los dos ríos se superan los 10.000 mg/l. Estas concentraciones superan en varios ordenes de magnitud las observadas en otros sistemas estuarinos donde oscila entre 170 y 5 mg/l. Las concentraciones más altas se observan en el muestreo 2 (primavera), destacando la concentración media en la zona de mezcla del río Tinto (4706,5 mg/l). No obstante es importante resaltar que en todos

los sectores se sobrepasan los 1000 mg/l, incluyendo las zonas no afectadas por el drenaje ácido fluvial. Este hecho indica un alto coeficiente de distribución para el cobre, incluso en agua marina con pH débilmente básico (pH de 8).

Este elemento muestra un comportamiento no conservativo, mostrando la máxima pérdida de concentración en el sector con valores de pH entre 2,5 y 6 (Fig. 3C) y de bajas conductividades, entre 0,8 mS/cm y 10 mS/cm. Con valores de pH superiores a 4 y conductividades mayores de 10 mS/cm, las concentraciones de este elemento se mantienen entre valores de 500 mg/l y 1000 mg/l; independientemente de la campaña analizada.

Zinc

Las concentraciones medias de este elemento varían entre 70,3 mg/l y 8408 mg/l,

Campaña 1								
	pH	Cond.	Ms (mg/l)	Fe mg/l	Ni	Cu	Zn	Cd
C. P. Santo	7,6	62,4	8,8	0,9	4,5	538,2	310,8	1,6
C. P. Umbria	7,8	59,9	10,2	0,9	5,6	631,8	246,5	1,5
E. R. Odriel	5,5	24,7	12,4	2,0	40,2	1664,2	2732,6	15,4
E. R. Tinto	5,2	35,7	21,6	27,9	38,7	4132,3	8408,7	45,3
Media	6,5	45,7	13,2	7,9	22,3	1741,6	2924,6	15,9
Campaña 2								
C. P. Santo	8,0	98,3	8,8	0,9	4,7	1085,2	151,5	1,0
C. P. Umbria	8,1	104,6	12,7	0,9	4,0	1031,7	149,8	0,7
E. R. Odriel	6,0	41,5	10,0	0,9	29,1	1440,5	2464,5	9,9
E. R. Tinto	5,8	49,8	32,5	35,6	31,5	4706,5	3828,2	21,0
Media	7,0	73,5	16,0	9,6	17,3	2066,0	1648,5	8,2
Campaña 3								
C. P. Santo	8,0	140,5	6,8	0,9	7,3	796,2	70,3	1,8
C. P. Umbria	7,9	143,1	8,8	0,9	7,1	838,0	116,8	2,2
E. R. Odriel	6,7	103,2	7,5	0,9	41,0	1746,8	2001,8	15,7
E. R. Tinto	6,2	100,1	7,8	34,1	51,8	3691,8	3196,3	28,2
Media	7,2	121,7	7,7	9,2	26,8	1768,2	1346,3	12,0

con un valor medio en las tres campañas de muestreo superior a los 1300 mg/l (Tabla I). Esta concentración es de varios ordenes de magnitud superior a las observadas en otros estuarios no afectados por drenaje ácido (entre 170 mg/l y 5 mg/l) (Chiffolleau *et al.*; 1999). Las concentraciones más altas se dan en la campaña de invierno y en el estuario del Río Tinto y, las inferiores durante el verano, destacando las muestras del CPS donde no se superan los 100 mg/l. Al igual que ocurría con el Cu, el Zn muestra un comportamiento no conservativo, produciéndose las mayores pérdidas en concentración donde el agua adquiere valores de pH entre 2,5 y 6 (Fig. 3D) y valores de 0,8 mS/cm y 50 mS/cm en conductividad.

Cadmio

De la misma forma que se observa para el Cu y Zn, las concentraciones de Cd observadas durante las tres campañas son varios órdenes de magnitud superiores a las que están presentes en otros estuarios, 12 mg/l frente a concentraciones inferiores a 0,8 mg/l (Chiffolleau *et al.*, 1999). Las concentraciones más altas corresponden a la campaña de invierno, donde se alcanza los 15,9 mg/l y en todos los casos a las muestras del estuario del Tinto, en el que se superan en todas las condiciones los 20 mg/l (Tabla I).

Característicamente este elemento suele exhibir un comportamiento no conservativo (Chiffolleau *et al.*, 1999), con un incremento de la concentración en la zona de salinidad media. En general esto se debe a un intenso proceso de desorción desde las fases particuladas que se produce cuando tiene lugar el choque salino en los estuarios. En nuestro caso el Cd también muestra un comportamiento no conservativo, sin embargo este muestra una rápida disminución de la concentración entre los valores de pH de 2,5 y 6 (Fig. 3E), es decir durante la primera etapa del proceso de neutralización ácida que

tiene lugar en la zona de conductividad baja media (entre 0,8 mS/cm y 50 mS/cm), al igual que ocurre en el caso de Cu y Zn. Este intenso proceso de pérdida de metales traza en la fase disuelta origina una fuerte transferencia de estos elementos a las fases sólidas presentes en el agua y coincide con un máximo en la concentración de materia en suspensión en la zona de mezcla de ambos ríos, tal y como se aprecia en la figura 2B.

Conclusiones

La Ría de Huelva es un sistema de interacción fluvio-marina que recibe los aportes de los ríos Odriel y Tinto, en ambos casos están afectados por drenajes ácidos de minas. El agua fluvial que alcanza el sistema se caracteriza por mostrar concentraciones altas de sulfatos, Fe y otros metales traza, entre los que destacan el Cu, Zn y Cd. En el interior del sistema tiene lugar un doble proceso de mezcla, por una parte tiene lugar el comienzo de neutralización ácida donde se pasa de valores de pH inferiores a 3 hasta valores de 4, originado por la precipitación de sales sulfatadas en la parte alta de las zonas de mezcla fluvial y que dan lugar a la disminución de la concentración de sulfato y metales disueltos. Posteriormente el aumento progresivo de los volúmenes de agua mareal da lugar a un proceso de mezcla salinducida que da lugar a un aumento rápido de la conductividad y de los valores de pH, hasta alcanzar valores típicamente marinos. En este contexto el Fe y los metales traza presentes en la fase disuelta muestran un comportamiento no conservativo observándose un rápida pérdida de concentración de estos elementos cuando el valor del pH alcanza valores entre 5 y 7,5. Esta pérdida se debe, por una parte al efecto de dilución que origina la mezcla del agua fluvial con el agua de origen marino; y por otra a los procesos de transferencia de metales entre la fase disuelta y la fase particulada. Este último fenómeno da lugar a un incremento de la concentración

Tabla I.- Valor medio de las concentraciones de Fe, Cu, Zn, As, Pb y Cd en el agua de las cuatro zonas de estudio.

Table I.- Mean of Fe, Cu, Zn, As, Pb and Cd concentrations in water from the four study zones.

de Fe y metales en la materia en suspensión y al aumento de las partículas sólidas presentes en el agua. En cualquier caso, las altas concentraciones de Fe y metales aportadas por el agua fluvial ácida origina altas concentraciones de estos mismos elementos en la materia en suspensión primero, y en los sedimentos del sistema posteriormente. Además, el agua en la zona de mayor influencia marina sigue mostrando concentraciones de metales superiores a las típicamente marinas, por ello esta zona es una de las principales fuentes de estos elementos al Golfo de Cádiz.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el Plan Nacional DGICYT, los proyectos REN2002-03979 y CTM2006-08298 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.
- Braungardt, C. B., Achterberg, E., Elbaz-Poulitchet F. y Morley, N. H. (2003). *Applied Geochemistry*, 18, 1757-1771.
- Carro, B. (2002). *Sedimentación reciente en el estuario del río Tinto*. DEA, Univ. de Huelva, 137 p.
- Carro, B., Borrego, J., López-González, N., y Lozano-Soria, O. (2005). *Revista de la Sociedad Geológica de España*, 39, 111-114.
- Chiffolleau, J.F., Auger, D. y Chartier, E. (1999). *Continental Shelf Research*, 19, 2063-2082.
- Elbaz-Poulitchet, F. y Dupuy, C. (1999). *Applied Geochemistry*, 14, 1063-1072.
- López-González, (2002). *Descripción e interpretación de las facies deposicionales en el sector interno del Estuario del río Odriel*. DEA, Univ. de Huelva, 125 p.
- Salomons, W. y Förstner, U. (1984). *Metals in the Hydrocycle. Sediments and the transport of Metals. Metals in Estuaries and Coastal Environments*. Springer-Verlag, 347 p.
- Sañudo-Wilhelmy, S., Rivera-Duarte, I. y Flegal, R. (1996). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60, 4933-4944.
- Sholkovitz, E. (1976). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 40, 831-840.
- Parkman, R. H., Curtis, C. D. y Vaughan, D. J. (1996). *Applied Geochemistry*, 11, 203-210.
- Wang, Z-L. y Liu, C-Q. (2003). *Chemical Geology*, 202, 383-396.