

# Variación estacional de los contenidos en carbono orgánico, inorgánico y azufre en los sedimentos del estuario de los ríos Tinto y Odiel (SO España)

*Seasonal variation of the organic carbon, inorganic carbon and sulfur contents in sediments of the Odiel and Tinto river estuary (SW Spain)*

N. López-González\*, J. Borrego, J.A. Morales y B. Carro

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

## ABSTRACT

*The study of 12 sediment traps located in the Tinto and Odiel river estuary show the influence of the acid contributions in the seasonal variation of the contents in organic carbon, inorganic carbon and sulfur. The seasonal relations between organic carbon and sulfur (C/S) have allowed determining environmental conditions of the estuarine system. Of this form, the winter conditions correspond to a normal marine environment, whereas rest of the year varies between euxinic and semi-euxinic conditions due to the high rate of evaporation that takes place in the intertidal zone that favors sulphate precipitation.*

**Key words:** *seasonal variation, sediment traps, C/S ratio, environmental conditions, Tinto and Odiel estuary.*

*Geogaceta, 40 (2006), 295-298*

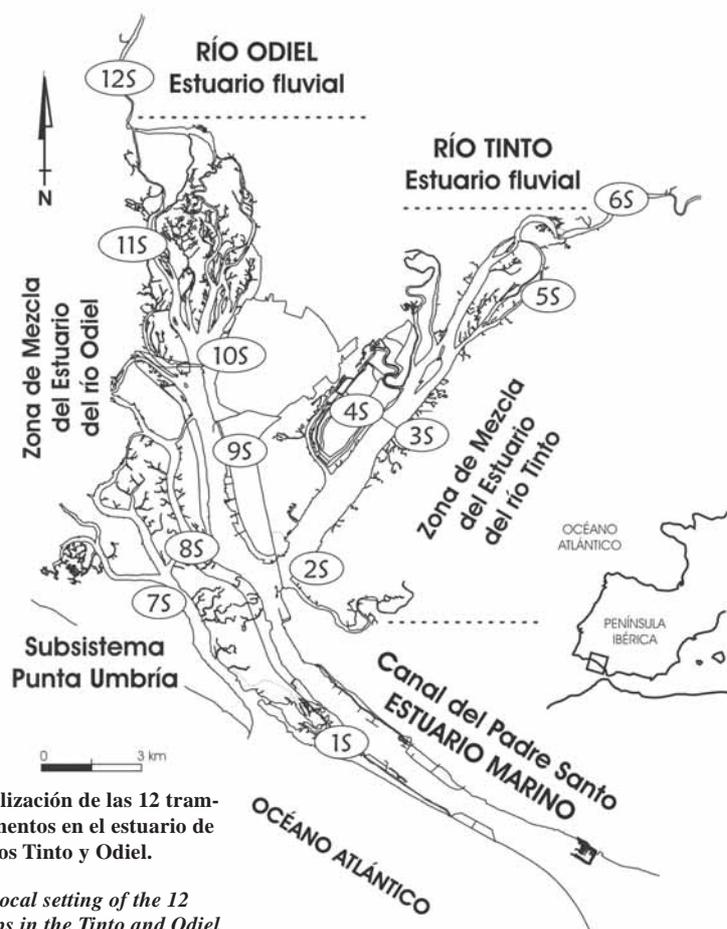
*ISSN: 0213683X*

## Introducción

Los sedimentos estuarinos se caracterizan por presentar altas concentraciones de carbono orgánico ya que se trata de ambientes muy productivos y ricos en materia orgánica. Este hecho, favorece la formación de sulfuros por medio de la actividad bacteriana, ya que en los estuarios pueden darse, periódicamente, condiciones reductoras. El contenido en carbono inorgánico suele representar a las conchas de organismos bentónicos, por lo que puede utilizarse como un indicativo de condiciones marinas.

La relación que existe entre el carbono orgánico y el azufre (C/S) ha sido ampliamente estudiada con el fin de determinar las condiciones ambientales de diferentes ambientes deposicionales (Leventhal, 1983). Un ambiente marino normal (condiciones óxicas) se identifica por una correlación positiva entre el carbono orgánico y el azufre (Berner y Raiswell, 1983). Por el contrario, los ambientes euxínicos (condiciones anóxicas-sulfídicas) están relacionados con altas concentraciones de azufre y bajos valores de carbono orgánico (Leventhal, 1983).

El objetivo de este trabajo es caracterizar la evolución estacional de los contenidos en carbono orgánico, inorgánico y azufre del estuario formado por los ríos



**Fig. 1.- Localización de las 12 trampas de sedimentos en el estuario de los ríos Tinto y Odiel.**

*Fig. 1.- Local setting of the 12 sediment traps in the Tinto and Odiel river estuary.*

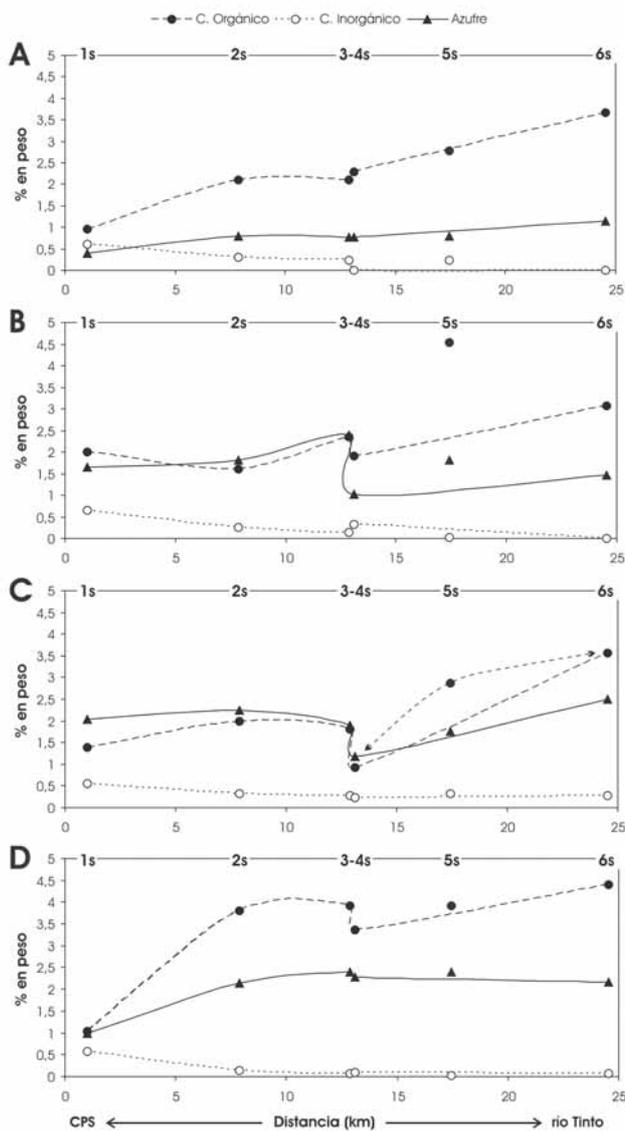


Fig. 2.- Variación estacional del contenido en carbono orgánico, carbono inorgánico y azufre (% en peso) a lo largo del estuario del río Tinto. A) Invierno, B) primavera, C) verano, y D) otoño.

Fig. 2.- Seasonal variation of the organic carbon, inorganic carbon and sulfur contents (weight %) along the Tinto river estuary. A) Winter, B) spring, C) summer, and D) autumn.

Tinto y Odiel, además de establecer las posibles variaciones en las condiciones ambientales del sistema a partir de las relaciones C/S que se producen estacionalmente.

**Localización**

El estuario constituido por los ríos Tinto y Odiel se localiza en la costa de Huelva (Fig.1), caracterizada por un régimen mesomareal semidiurno con un rango medio de 2,1 m (Borrego, 1992). Las cuencas de drenaje de ambos ríos atraviesan los materiales de la Faja Pirítica Ibérica, que contiene una de las mayores masas de sulfuros polimetálicos del mundo. Los procesos de alteración

natural de sulfuros junto con la intensa explotación minera de la zona son la causa del bajo pH (< 3) de las aguas de ambos ríos, que son capaces de transportar hasta 1200 mg/l de sulfatos disueltos y grandes concentraciones de metales pesados (Grande *et al.*, 2000). La descarga media de los ríos Tinto y Odiel es de 98 Hm<sup>3</sup>/año y 500 Hm<sup>3</sup>/año, respectivamente (Grande *et al.*, 2000). Debido al marcado carácter estacional y a la gran irregularidad interanual de los caudales de ambos ríos, en los meses húmedos (desde octubre a marzo) pueden alcanzar hasta 100 Hm<sup>3</sup> o por el contrario, no superar los 5 Hm<sup>3</sup> durante los meses secos (desde mayo a septiembre) (Borrego, 1992).

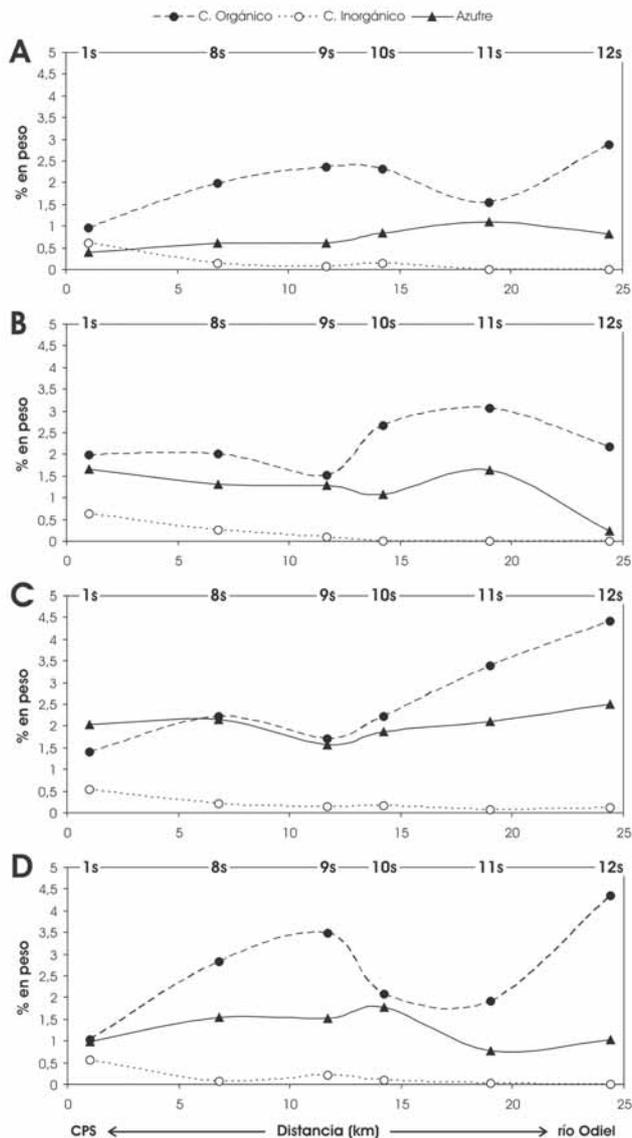


Fig. 3.- Variación estacional del contenido en carbono orgánico, carbono inorgánico y azufre (% en peso) a lo largo del estuario del río Odiel. A) Invierno, B) primavera, C) verano, y D) otoño.

Fig. 3.- Seasonal variation of the organic carbon, inorganic carbon and sulfur contents (weight %) along the Odiel river estuary. A) Winter, B) spring, C) summer, and D) autumn.

**Metodología**

Se ha realizado un muestreo estacional a lo largo del año 2004 a partir de 12 trampas de sedimentos (López-González *et al.*, 2006, este volumen) localizadas en el estuario de los ríos Tinto y Odiel. (Fig.1). Las muestras se secaron a 60°C hasta alcanzar peso constante y se pulverizaron en un mortero de ágata. El análisis de carbono orgánico (C<sub>o</sub>) y azufre (S) se realizó en un horno de inducción LECO de los Servicios Centrales I+D de la Universidad de Huelva. El carbono inorgánico (C<sub>i</sub>) se determinó tras aplicar un ataque con HCl 1:1 en muestras duplicadas, calculándose por diferencia de peso con las muestras sin atacar. Se utilizaron estándares intermedios de azufre y carbonato cálcico

cada 5 muestras, obteniéndose una desviación estándar < 0,6 en todo el proceso.

### Variación estacional del contenido en carbono y azufre

Para la descripción de los contenidos en  $C_o$ ,  $C_i$  y S en los sedimentos del estuario, se han representado las variaciones longitudinales de dichos elementos por separado a lo largo del estuario del río Tinto y del estuario del río Odiel. En ambos casos, la mayor parte del carbono total es de tipo orgánico, ya que debido a las características ácidas de las aguas fluviales la presencia de  $C_i$  en el sedimento se restringe a las zonas del estuario marino.

#### Estuario del río Tinto

El contenido en  $C_o$  aumenta progresivamente hacia el interior del estuario, mientras que el  $C_i$  desciende desde el Canal del Padre Santo (CPS) hacia las zonas internas del sistema, independientemente de la estación del año. La proporción media de S en el sedimento es del 1,7% en peso y suele presentar la misma variación longitudinal que el  $C_o$ .

En invierno (Fig.2A) tiene lugar un aumento del contenido en  $C_o$  hacia las zonas internas del estuario, observándose 2 zonas con diferente pendiente. En la primera zona (desde 2s hasta la zona media del estuario 3s-4s), el contenido en  $C_o$ , se mantiene relativamente constante con un valor medio del 2,2%. A partir de esta zona, se produce un aumento progresivo hacia el interior del sistema hasta alcanzar un valor de 3,7% en los sedimentos de la zona fluvial (6s). Por el contrario, el contenido en  $C_i$  aumenta hacia la zona marina, con una tendencia contraria a la anterior, siendo máximo en el CPS (0,6%) y nulo en las zonas internas del estuario. El porcentaje de S se mantiene muy constante (0,8%) aunque puede observarse un aumento hacia la zona de mayor influencia fluvial, donde tiene lugar una importante precipitación de sulfatos, alcanzándose más de 1% en peso de S.

En primavera (Fig.2B) el  $C_o$  presenta una tendencia similar a la de invierno, con un aumento hacia el interior del sistema (6s), donde se produce el valor máximo anual (4,5%). Sin embargo, esta tendencia muestra cierta diferencia en las trampas situadas a ambos lados del canal principal estuarino (3s-4s) que podría estar relacionada con diferencias texturales en los sedimentos de ambas zonas. El  $C_i$  sigue presentado la misma evolución que la observada en invierno, aunque se puede observar un salto en los contenidos de 3s y 4s contrario al del  $C_o$ . El contenido en S es más elevado que durante el invierno debido a una mayor tasa de evaporación, mostrando la misma tendencia que el  $C_o$ , aunque en este caso se

puede observar una diferencia de más del doble en las dos trampas situadas en márgenes opuestos del canal principal estuarino (3s-4s). La trampa 5s muestra una concentración anormalmente alta de  $C_o$  (4,5%) y un contenido en S superior al que le correspondería si siguiera la tendencia general. Esto puede deberse a la existencia de unas condiciones más restringidas, en cuanto a la circulación de agua, ocasionadas por su localización en el estuario.

En verano (Fig.2C) se pueden observar dos zonas en el estuario, en relación con los contenidos de  $C_o$  y S, que coinciden con las descritas en invierno. La zona comprendida entre 2s y 3s, muestra una ligera tendencia a la disminución en ambos elementos, con un salto de concentración entre ambos lados del canal estuarino principal (3s y 4s). A partir de 4s se produce un aumento en el  $C_o$  y S hasta la trampa situada en la zona de mayor influencia fluvial, que muestra el valor de S más elevado del año (2,5%), indicando una fuerte tasa de evaporación y la consecuente precipitación de sulfatos. Durante este periodo la presencia de  $C_i$  se detecta en todos los puntos del sistema con unos valores de concentración similares (0,28% de media), debido a que el proceso de neutralización ácida tiene lugar aguas arriba por la escasez de aportes fluviales. La trampa 5s sigue mostrando un contenido en  $C_o$  mayor al que le correspondería, aunque en este caso parece estar más relacionado con el valor que aparece en la zona fluvial, ya que durante este periodo las descargas fluviales apenas tienen importancia y ambas zonas podrían presentar unas características similares.

En otoño (Fig.2D) se sigue observando la misma zonación en el estuario, aunque debido a que los valores de  $C_o$  y S son muy similares a lo largo de todo el sistema, las diferencias son menos acusadas entre las zonas. Los contenidos medios en  $C_o$  y S son los más elevados (3,9% y 2,3%, respectivamente) y los más homogéneos de todo el año. Al contrario que en los casos anteriores, los valores de  $C_i$  son los más bajos, observándose un aumento brusco al llegar a la trampa 2s, la más cercana a la zona marina del estuario. Este hecho indica un desplazamiento de los aportes fluviales ácidos aguas abajo del estuario, debido a un aumento significativo del caudal del río Tinto originado por las precipitaciones de otoño.

#### Estuario del río Odiel

En general, el estuario del río Odiel muestra unos valores en carbono y S ligeramente inferiores a los observados en el estuario del río Tinto, debido probablemente a una diferencia textural entre los sedimentos de ambos sistemas (López-González *et al.*, 2006, este volumen).

		Carbono orgánico			
		Invierno	Primavera	Verano	Otoño
Azufre	Invierno	<b>0,755**</b>			
	Primavera		0,379		
	Verano			<b>0,791**</b>	
	Otoño				<b>0,677*</b>

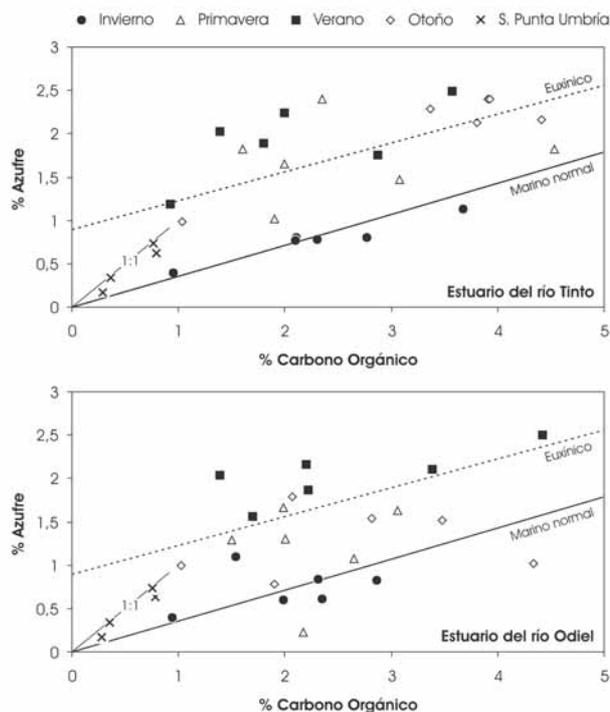
**Tabla I.- Coeficientes de correlación de Pearson para el carbono orgánico y el azufre de los sedimentos del estuario de los ríos Tinto y Odiel (correlaciones significativas en negrita para \* $p < 0,05$  y \*\* $p < 0,01$ ).**

*Table I.- Pearson correlation coefficients for organic carbon and sulfur from sediments of the Tinto and Odiel river estuary (In bold are significant correlations of \* $p < 0.05$  and \*\* $p < 0.01$ ).*

En invierno (Fig.3A) se puede observar, desde las zonas externas del sistema, un aumento del contenido en  $C_o$  hasta llegar a las trampas situadas en la zona de mezcla (9s y 10s), que presentan un valor muy similar. A partir de aquí, se produce un descenso brusco en 11s, localizado en uno de los canales secundarios por el que circula preferentemente la descarga fluvial, para volver a aumentar en la zona de mayor influencia fluvial (12s). El contenido en S presenta una tendencia contraria a la anterior, aumentando progresivamente hasta llegar a 11s y disminuyendo hacia el interior del sistema. El contenido en  $C_i$  no parece estar relacionado con los elementos anteriores, ya que en las zonas de influencia fluvial no se detecta en los sedimentos y a partir de 9s experimenta un aumento progresivo hacia las zonas de influencia marina.

En primavera (Fig.3B) los contenidos en carbono son similares a los de invierno, mientras que los de S son algo superiores por un aumento de la tasa de evaporación. Durante este periodo el valor mínimo de  $C_o$  se desplaza aguas abajo hacia la trampa 9s, mientras que el máximo de S continúa en la trampa 11s. Los mayores contenidos de  $C_o$  se encontrarían en la zona de mezcla alta descendiendo bruscamente en la trampa 12s. El S se mantiene muy constante a lo largo del canal principal estuarino, mostrando la misma tendencia que el  $C_o$  a partir de la trampa 10s. Al igual que durante el invierno, la presencia de  $C_i$  es nula hasta llegar a 9s.

En verano (Fig.3C) las tendencias de  $C_o$  y S se hacen similares, presentando ambas un valor mínimo en 9s. Aguas arriba de esta zona se produce un aumento progresivo en los contenidos de  $C_o$  y S hasta alcanzar la zona de influencia fluvial, donde presentan los valores más elevados de todo el año (4,4% y 2,5%, respectivamente). Por su parte, el contenido en  $C_i$  también alcanza el valor medio mayor del año (0,14%), pudiendo detectarse en todas las muestras del sistema.



**Fig. 4.- Representación de la concentración de carbono orgánico y de azufre (% en peso) para los sedimentos del estuario de los ríos Tinto y Odiel.**

*Fig. 4.- Plots of the concentration of organic carbon and sulphur (weight %) in sediments from Tinto and Odiel river estuary.*

En otoño (Fig.3D) el contenido en  $C_o$  de la trampa 9s se invierte, convirtiéndose en un máximo relativo a partir del cual descienden los valores tanto aguas abajo como aguas arriba, aunque en este último sentido vuelve a aumentar hasta la trampa fluvial 12s, donde alcanza su valor más elevado. El contenido en S presenta su valor más alto en 10s, zona a partir de la cual disminuye en ambos sentidos, aunque los valores aguas abajo son más elevados y homogéneos que los de aguas arriba. El  $C_i$  apenas se detecta en las zonas altas del estuario, aumentando su contenido hacia 9s.

#### Canal del Padre Santo y Subsistema Punta Umbría

Se ha considerado necesario realizar una descripción por separado de las trampas 1s (Canal del Padre Santo) y 7s (Subsistema Punta Umbría), ya que al estar la primera localizada en la zona marina compartida por los estuarios de los ríos Tinto y Odiel y aunque se ha tenido en cuenta en la evolución de ambos sistemas, recoge sedimentos con una importante influencia marina debido a su cercanía a la costa. En el caso de la segunda, su localización totalmente desconectada de los aportes fluviales de ambos ríos, hace que los sedimentos depositados en ella sean predominantemente marinos.

La trampa 1s presenta un contenido medio del 1,3% en  $C_o$ , del 0,6% en inorgánico y del 1,3% en S. Los valores más altos de  $C_o$  se producen en primavera y verano, probablemente debido a que son las épocas de mayor productividad orgánica, apareciendo gran cantidad de algas en el estuario. El contenido

en S presenta los valores más elevados durante los mismos periodos, mientras que el porcentaje en  $C_i$  se mantiene bastante constante a lo largo de todo el año.

La trampa 7s muestra los menores contenidos medios en  $C_o$  y S, con un 0,6% y un 0,5%, respectivamente. El  $C_i$  se mantiene prácticamente constante a lo largo del año, con un valor medio del 0,1%. En esta zona, los mayores porcentajes en carbono y S tienen lugar en primavera y otoño, mientras que los menores ocurren en invierno y verano, por lo que no parece guardar ninguna relación con el resto del sistema estuarino.

#### Relación entre carbono orgánico y azufre (C/S)

En general, el contenido medio del estuario en  $C_o$  es del 2,4% en peso, frente a un 0,17% de  $C_i$  y un 1,4% de S. La relación entre el carbono orgánico y el azufre presenta un buen grado de correlación estacional en los periodos correspondientes al invierno y al verano (Tabla I), siendo menor en otoño e inexistente en primavera. La relación C/S es de 2,05 para todo el sistema, por lo que de acuerdo con los límites de  $2,8 \pm 0,8$  establecidos por Berner y Raiswell (1983), se trataría de un ambiente marino normal, aunque si se analizan las condiciones estacionales por separado (Fig.4), puede observarse como en muchas ocasiones el ambiente se caracteriza por unas condiciones euxínicas o semi-euxínicas en las que la relación C/S varía entre 0,5-1,5 (Raiswell y Berner, 1985).

En el estuario del río Tinto, las condiciones marinas normales solo se producen en in-

vierno con un valor medio de la relación C/S de 2,9. El resto del año las condiciones ambientales del estuario son de afinidad euxínica, variando entre 1,6 (otoño) y 1,1 (verano). Este hecho está relacionado con la existencia de altas concentraciones de sulfato disuelto en las aguas fluviales que, debido a un aumento de la tasa de evaporación, precipitan en las zonas de borde de canal produciendo un aumento significativo del contenido en S de los sedimentos, transformándose posteriormente en monosulfuros y bisulfuros de Fe (Borrego *et al.*, 1998).

El estuario del río Odiel muestra unas condiciones marinas normales en invierno (2,9) y otoño (2,2), mientras que primavera y verano se dan unas condiciones euxínicas (1,7 y 1,2, respectivamente). El importante aumento del contenido en S que tiene lugar en verano se debe a que la zona intermareal está sometida a una elevada tasa de evaporación y, al igual que en el estuario del Tinto, se produce una mayor precipitación de sulfatos (Borrego *et al.*, 1998). Hay que destacar que en primavera, la trampa 12s presenta la relación C/S más elevada de todo el sistema, con un valor de 9,5 muy cercano a las condiciones de ambientes fluviales (Raiswell y Berner, 1985).

Las muestras del Subsistema Punta Umbría muestran una relación C/S prácticamente de 1:1, aunque durante el invierno y el verano son más cercanas a unas condiciones marinas normales, mientras que en primavera y otoño son de tipo semi-euxínicas.

#### Agradecimientos

Este trabajo se ha realizado gracias a una beca FPU del MEC y ha sido financiado por el proyecto REN2002-03979 (CICYT) y la Junta de Andalucía (PAI RNM-276).

#### Referencias

- Berner, R. A. y Raiswell, R (1983). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47, 855-862.
- Borrego, J., López, M., Pendón, J. G. y Morales, J. A. (1998). *Journal of Coastal Research*, 14, 1276-1283.
- Borrego, J. (1992). *Sedimentología del estuario del río Odiel (Huelva, S.O. España)*. Tesis Doctoral, Univ. de Sevilla, 296 p.
- Dean, W. E. y Arthur, M. A. (1989). *American Journal of Science*, 289, 708-743.
- Grande, J. A., Borrego, J. y Morales, J. A. (2000). *Environmental Geology*, 39, 1095-1101.
- Leventhal, J.S (1983). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47, 133-137.
- López-González, N., Morales, J. A., Borrego, J. y Carro, B. (2006). *Geogaceta*, 40 (este volumen)
- Raiswell, R y Berner, R.A. (1985). *American Journal of Science*, 285, 710-724.