

# Fraccionamiento metálico en sedimentos mareales de un estuario históricamente afectado por drenaje ácido de minas en el Río Guadiana

*Metal Fractionation in sediments of an estuary historically affected by Acid Mine Drainage; The Guadiana River*

Joaquín Delgado <sup>(1)</sup>, Cinta Barba-Brioso <sup>(2)</sup> y Tomasz Boski <sup>(3)</sup>

<sup>(1)</sup> Departamento Geología, Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Huelva. Av. 3 de Marzo, S/N (21071) Huelva, Spain. joaquin.delgado@dgeo.uhu.es.

<sup>(2)</sup> Departamento Cristalografía, Mineralogía y Química agrícola, Facultad de Química, Universidad de Sevilla. 41012, Sevilla. cbarba@us.es.

<sup>(3)</sup> Centre for Marine and Environmental Research, University of Algarve, 8005-139 Faro, Portugal. tboski@ualg.pt.

## ABSTRACT

The metallic fractionation of the surface sediment from the Guadiana river estuary has been studied by a BCR-modified extraction, in order to identify the impacts of these metals in the ecosystem. In this sense, elements such as Co, Cr, Ni and Fe are found in natural concentrations in sediments, associated to the residual fraction, while others such as Cd, Zn, Mn, Cu, Pb and As have shown significative extraction rates mainly associated with F1 (bioavailable), implying an environmental hazard to the Guadiana estuary. Elements as Zn (in high concentrations) and Cd (very toxic) are underlined by their environmental hazard, as they associate to the bioavailable fraction of the sediment (66 and 88% respectively).

**Key words:** Metallic fractionation, BCR-sequential extraction, metal pollution, Guadiana Estuary.

Geogaceta, 48 (2010), 107-110  
ISSN: 0213-683X

Fecha de recepción: 15 de febrero de 2010  
Fecha de revisión: 21 de abril de 2010  
Fecha de aceptación: 28 de mayo de 2010

## Introducción

La presencia de metales pesados y metaloides de origen natural o antropogénico en los sistemas acuáticos representa actualmente un importante problema ambiental, ya que los sedimentos de dichos sistemas constituyen un importante reservorio de estos elementos y otras sustancias contaminantes (Ridgway y Shimmield, 2002). El origen antrópico de los metales en estuarios se asocia al material particulado en suspensión (SPM). Estos son rápidamente incorporados a compuestos organo-metálicos o precipitan formando determinadas fases minerales (López-González *et al.*, 2006). De la concentración total de un metal sólo la fracción más lábil puede afectar a los organismos. Así, los componentes geoquímicos que se considera que pueden influir en la biodisponibilidad de los metales susceptibles de ser ingeridos por los organismos en sedimentos estuarinos son la materia orgánica y los óxidos de Fe-Mn (Bendell-Young *et al.*, 2002). Varias metodologías basadas en extracciones secuenciales se han propuesto para estudiar la movilidad de los metales y su biodisponibilidad en los sedimentos. Las

extracciones secuenciales proporcionan información semi-cuantitativa sobre la distribución de los elementos entre las

fracciones geoquímicas existentes en sedimentos, suelos y residuos (Cappuyns *et al.*, 2007). En la literatura se han docu-

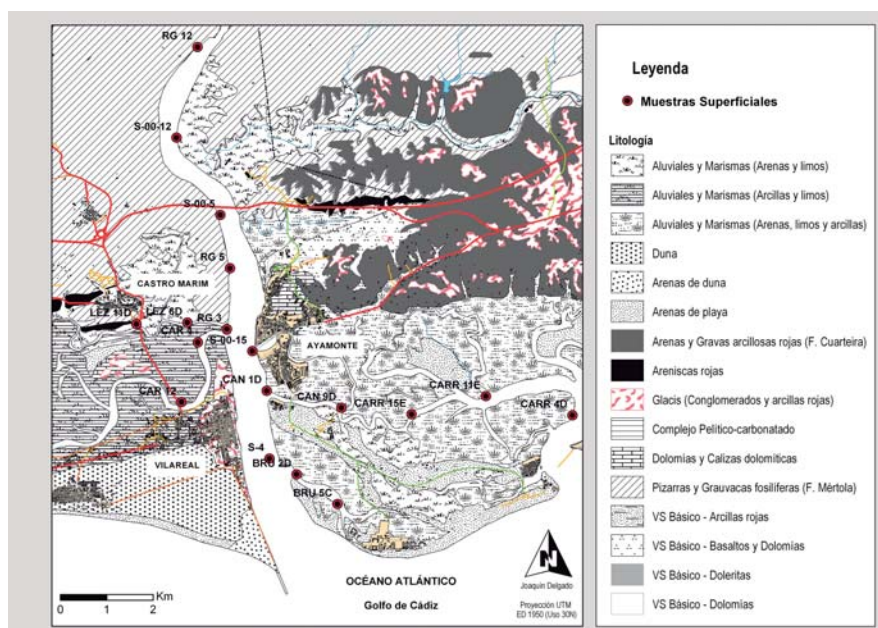


Fig. 1.- Contexto geológico y sitios de muestreo de sedimentos superficiales en el Estuario del Guadiana.

Fig. 1.- Regional setting and sampling sites of superficial sediments in the Guadiana Estuary.

mentado numerosos métodos de extracción secuencial diferenciados por el tipo de reactivos, las condiciones experimentales y el número de pasos. El mejor ejemplo es el protocolo de extracción secuencial BCR, procedimiento de 3 etapas simples que ha sido comprobado por ensayos interlaboratorios (Cappuyns *et al.*, 2007).

El objetivo del presente estudio es aplicar una extracción secuencial BCR (modificada) a los sedimentos del Estuario del Guadiana para determinar la biodisponibilidad de As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, S, Zn y Ti en este entorno afectado por la contaminación antropogénica. Ello permitirá determinar las posibles incidencias de estos si fuesen incorporados a la cadena trófica, para poder establecer estrategias de supervisión y planes de actuación futura en este sitio de tan alto valor ecológico.

### Área de estudio

El río Guadiana drena la parte occidental de la Faja Pirítica Ibérica (IPB), una de las más importantes provincias metalogénicas del mundo, donde la explotación de yacimientos de sulfuros se remonta al tercer milenio a. C. (Nocete *et al.*, 2005). La minería y la actividad extractiva en la IPB, especialmente intensa desde mediados del siglo 19 prácticamente ha cesado, sin embargo el impacto de la contaminación de AMD todavía existe debido tanto a la lixiviación de la gran cantidad de afloramiento de sulfuros o de productos relacionados con su explotación (escombreras, residuos del proceso de fundición, cenizas, residuos de baja ley, etc). Asociados a la explotación de estos depósitos, se generan lixiviados ácidos altamente contaminantes con altas concentraciones de metales, metaloides y sulfatos, denominados drenaje ácido de mina (AMD). Estos lixiviados son responsables de la contaminación y la degradación de la calidad del agua de la cuenca del río Guadiana (GRB) y, por consiguiente, de las marismas que actúan como último filtro continental antes de la descarga en el Golfo de Cádiz (Delgado *et al.*, 2010). Las consecuencias de estas actividades mineras intensivas en la GRB ha sido descritas en obras recientes (Pérez-López *et al.*, 2008; Delgado *et al.*, 2009). Sin embargo, existen poca información para evaluar la incidencia de esta actividad en la zona de estuario, donde se encuentra el Parque Nacional «Marismas de Isla Cristina» (España) y la Reserva Nacio-

nal «Sapal de Castro Marim y Vila Real de Sto. Antonio» (Portugal), que presentan alto valor ecológico.

### Metodología

Para el desarrollo del trabajo se consideraron 20 puntos de muestreo de sedimentos superficiales localizados en los últimos 30 km del Estuario del Río Guadiana (Fig. 1).

El procedimiento para el desarrollo de la extracción secuencial (ES) aplicada se resume en la tabla I, y una descripción detallada puede encontrarse en numerosos trabajos (Sahuquillo *et al.*, 1999). Se aplicó la extracción secuencial propuesta por la Oficina de Materiales de Referencia de la Comunidad Europea (BCR), que consiste en la obtención de tres fracciones separadas (ácido soluble extraíble, reducible y oxidable) (Ure *et al.*, 1993). En la fracción 1 (F1) se liberan los metales intercambiables y aquellos solubles en agua o en condiciones débilmente ácidas. Esta fracción contiene los elementos más móviles de los residuos, siendo la más biodisponible y por tanto los más peligrosos para el medioambiente. Las fracciones 2 y 3 (F2 y F3) también pueden suponer un riesgo, dependiendo de las condiciones ambientales, así, los elementos asociados a óxidos de Fe y Mg y a los sulfuros y materia orgánica pueden liberarse por cambios en las condiciones redox. Finalmente la fracción 4 (F4) corresponde con aquellos metales fuertemente asociados con la estructura cristalina de los minerales, y que por tanto no son liberados de los sedimentos.

Los productos de lixiviación de las diferentes fases fueron analizados mediante ICP-EMS en los Servicios Centrales de I+D de la Universidad de Huelva.

### Resultados y Discusión

Los porcentajes obtenidos de As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, S, Zn y Ti para cada paso de la ES se muestran en la figura 2. Si consideramos la fracción disponible de los sedimentos (F1+F2+F3), se han extraído importantes porcentajes de As, Cd, Co, Cu, Mn, Pb, S y Zn con valores de 41, 100, 51, 57, 53, 70, 96 y 69% respectivamente. De los elementos considerados, Fe, Cr y Ni han presentado una distribución similar con porcentajes de extracción siempre inferiores al 30%. Estos elementos se caracterizan por presentar un comportamiento netamente natural asociados a las fracciones más finas del sedimento y al contenido en aluminio (Delgado *et al.*, 2010). Las concentraciones absolutas de Cr (36ppm) y Ni (29ppm) son esencialmente bajas por lo que no suponen un riesgo ambiental para el estuario. Sin embargo, la distribución de fases extraíbles para el Fe es un factor a tener en cuenta, ya que las concentraciones mas elevadas con valores medios superiores a 5000ppm se extraen asociadas a la fase reducible (F2), que estará asociada a los oxihidróxidos de Fe y Mn, y que por tanto podrían jugar un papel importante en la liberación de metales.

Otro elemento de origen claramente natural es el Co, que aunque se obtuvieron porcentajes de extracción superiores a 51% se presenta en concentraciones muy bajas (valor medio 18%, similar al background, Delgado *et al.*, 2008) que en ningún caso suponen un riesgo ambiental. Los % extractables de Ti han puesto de manifiesto la asociación de los elementos pesados a la fracción residual de los sedimentos (89% del total extraído), mientras que la mayor parte del Ti disponible parece estar asociado a los óxidos (valores medios del 11%).

| Pasos | Fases sólidas                          | Extractante                                                                                                                                                       | Tiempo agitación y T°                             |
|-------|----------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| F1    | soluble en agua/ácido e intercambiable | 40 mL 0.11 M de CH <sub>3</sub> COOH                                                                                                                              | 16 h a TA                                         |
| F2    | Reducible                              | 40 mL 0.5 M de HONH <sub>2</sub> ·HCl (pH 2)                                                                                                                      | 16 h a TA                                         |
| F3    | Oxidable                               | 10 mL 8.8 M de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (pH 2) + 10 mL 8.8 M de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (pH 2) en frío, añadir 50 mL 1 M de NH <sub>4</sub> OAc (pH 2) | 1 h a TA y 1 h a 85 °C<br>1 h a 85 °C y 16 h a TA |
| R     | Residual <sup>a</sup>                  | 10 mL de aqua regia 3:1 (12 M HCl : 15.8 M HNO <sub>3</sub> )                                                                                                     | Calentamiento en placa hasta sequedad             |

<sup>a</sup> La digestión del material residual no es un paso del protocolo BCR. TA Temperatura ambiente.

**Tabla I.- Método de extracción secuencial (BCR modificado) utilizado para la especiación de elementos.**

*Table I.- Modified BCR-sequential extraction procedure used for speciation of elements.*

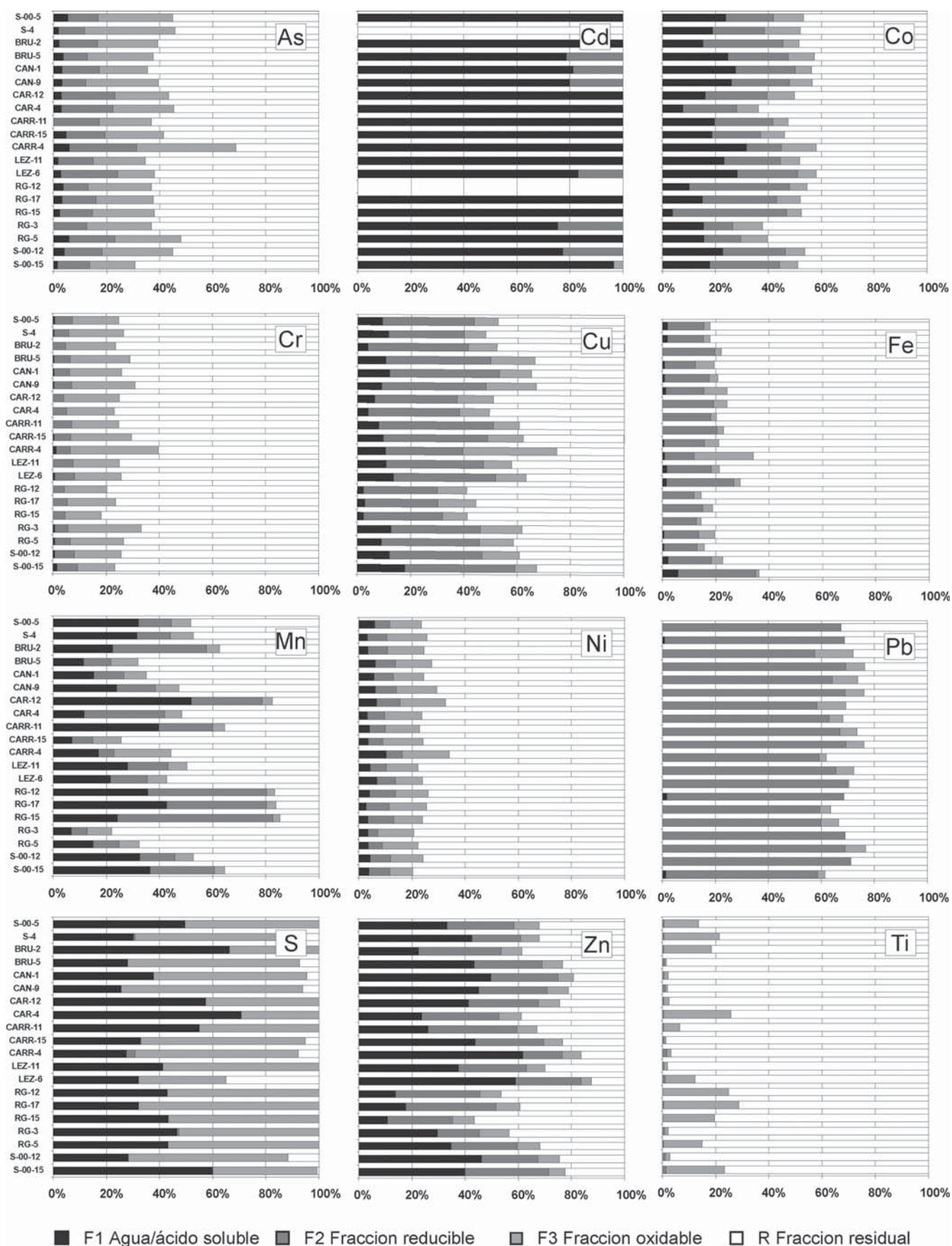


Fig. 2.- Porcentaje extractable de As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, S, Zn y Ti obtenidos en cada paso de la extracción secuencial.

Fig. 2.- Percentage of As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, S, Zn and Ti extracted in each step of the sequential extraction procedure.

El resto de elementos estudiados, As, Cd, Cu, Pb y Zn además de S, se asocian frecuentemente a los procesos de oxidación de la piritita en la FPI. Estos han presentado los % de extracción más elevados, llegando a alcanzar valores cercanos al 100% para la fracción biodisponible (F1) en el caso del Cd. Esta fracción supone el mayor peligro ambiental para los ecosistemas acuáticos ya que los metales asociados a ella son fácilmente lixiviados en el agua o en condiciones ácidas débiles y por lo tanto son susceptibles de ser asimilados por los organismos. En este sentido dado la peligrosidad de este elemento, hay que tener en cuenta los elevados valores determinados para algunas muestras: CAN-1 (0.5ppm), S-00-15 (0.7ppm) y LEZ-6 (1.4ppm). As se distribuye en las tres fases que componen el total de disponibles, siendo más abundante en la F3 (fracción oxidable) con valores medios del 12% sobre el total (~7ppm), asociado principalmente a sulfuros-autigénicos de Cu que presenta valores medios de extracción del 52% (~29ppm). En menor proporción el As aparece asociado a la F2 (fracción reducible) probablemente asociado a los oxihidróxidos principalmente de Mn y en menor medida de Fe. Del mismo modo Cu, Pb y Zn presentan elevados contenidos asociados a la F2, llegando a presentar valores medios del 35, 65 y 26% respectivamente. De este modo podrían llegar a extraerse en dicha fase valores medios de 20, 22 y 50ppm respectivamente. Por último, se han obtenido porcentajes de extraíbles para Cd, Zn, S y Mn bastante elevados en la F1, suponiendo un elevado riesgo ecológico. Se han obtenido porcentajes de recuperación superiores al 88% para todo el estuario de Cd (valores medios ~ 0.15ppm) con valores superiores de 1.4ppm para la

muestra LEZ-6, valores medios de Mn del 25% (~124ppm) llegando a alcanzar valores máximos superiores al 45% para las muestras RG-17, CARR-11 y CAR-11. Zn ha presentado valores medios del 36% con respecto al total (~66ppm) en la fracción biodisponible, probablemente asociado a compuestos sulfatados solubles. Esto es corroborado por los valores medios (42% con respecto al total) obtenidos para azufre en la F1. Probablemente este relacionado con la formación de sulfatos solubles en agua ampliamente documentados en la FPI (Canovas *et al.*, 2007) y/o la formación de compuestos organo-metálicos.

### Conclusiones

Los resultados obtenidos de la extracción secuencial, han sido congruentes con los estudios anteriores sobre contaminación metálica en los sedimentos del estuario del Guadiana. Basado en el grado de extracción la fase F1 se pueden clasificar los elementos en función de su peligrosidad como sigue: Cd > Zn > Mn > Cu > Pb > As. Elementos como Co, Cr, Ni y Fe se encuentran en los sedimentos en concentraciones naturales y por tanto no suponen un riesgo medioambiental.

Dado el grado de extracción obtenido para las fracciones F1+F2+F3 para Cd, Zn, Mn, Cu, Pb y As podrían suponer un riesgo ambiental para la biota, principalmente el Cd por su alta toxicidad y el Zn. Estos han presentado una alta asociación con la fracción biodisponible (F1) del sedimento.

### Agradecimientos

Este trabajo ha sido desarrollado en el seno del proyecto: Interreg IIIA MEGASIG, «Monitoring and environmental management of the

Guadiana estuary wetlands». Agradecimiento especial a Carlos Ayora por mejorar con sus revisiones la calidad del manuscrito.

### Referencias

- Ridgway, J. y Shimmiel, G. (2002). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 55, 903-928.
- López-González, N., Borrego, J., Morales, J.A., Carro, B. y Lozano-Soria, O. (2006). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 68, 297-304.
- Bendell-Young, L.I., Thomas, C.A. y Stecko, J.R.P. (2002). *Applied Geochemistry*, 17, 1563-1582.
- Nocete, F., Álex, E., Nieto, J.M., Sáez, R. y Bayona, M.R. (2005). *Journal of Archaeological Science*, 32, 1566-1576.
- Cánovas, C.R., Olías, M., Nieto, J.M., Sarmiento, A.M. y Cerón, J.C. (2007). *Science of The Total Environment*, 373, 363-382.
- Cappuyns, V., Swennen, R. y Niclaes, M. (2007). *Journal of Geochemical Exploration*, 93, 78-90.
- Delgado, J., Nieto, J. M., Boski T. y Albardeiro, L. (2008). *Geogaceta*, 44, 235-238.
- Delgado, J., Sarmiento, A., Condesso de Melo, M. y Nieto, J. (2009). *Water, Air, & Soil Pollution*, 199, 323-341.
- Delgado, J.; Nieto, J.M.; Boski, T. (2010). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 88 (1), 71-83.
- Pérez-López, R., Álvarez-Valero, A.M., Nieto, J.M., Sáez, R. y Matos, J.X. (2008). *Applied Geochemistry*, 23, 3452-3463.
- Sahuquillo, A., López-Sánchez, J.F., Rubio, R., Rauret, G., Thomas, R.P., Davidson, C.M. and Ure, A.M. (1999). *Analytica Chimica Acta*, 382, 317-327.
- Ure, A.M., Quevauviller, Ph., Muntau, H. y Griepink, B. (1993). *Int. J. Environ. An. Ch.*, 51, 135-151.