

**Título:** Mineralogía, Geoquímica e Implicaciones Ambientales de los Suelos y Sedimentos del Paraje Natural Estero Domingo Rubio y su Entorno (Huelva)

**Autor:** Cinta Barba Brioso

**Director:** Dr. Juan Carlos Fernández Caliani

**Centro:** Departamento de Cristalografía, Mineralogía y Química Agrícola. Facultad de Química, Universidad de Sevilla.

**Fecha de lectura:** 28 de junio de 2011

**Tribunal:** Dr. Emilio Galán Huertos (Presidente), Dra. Gaetana Quaranta (Secretaria), Dra. Isabel González Díez, Dr. Juan Cornejo Suero, Dra. María Manuela Abreu (Vocales)

**Calificación:** Sobresaliente "Cum Laude" con Mención Europea

# Mineralogía, Geoquímica e Implicaciones Ambientales de los Suelos y Sedimentos del Paraje Natural Estero Domingo Rubio y su Entorno (Huelva)

/ CINTA BARBA BRIOSO

Dpto. de Cristalografía, Mineralogía y Química Agrícola. Fac. Química. UNIVERSIDAD DE SEVILLA. C/Profesor García González, 41012 SEVILLA

## INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

El impacto de la actividad humana es evidente en zonas de estuarios y humedales costeros que, por su accesibilidad, fertilidad y diversidad, soportan fuertes presiones ambientales, como extracción de aguas, vertidos de efluentes industriales y urbanos, alteración de cauces o sobreexplotación de recursos naturales.

La ría de Huelva, al SO de España, es considerada uno de los estuarios más contaminados de Europa, debido al drenaje ácido de minas ( $\text{pH} < 4$ ) y al vertido de residuos de las industrias asentadas en sus márgenes (fundición de cobre, fábrica papelera, planta de fertilizantes de fosfato, industria de cloroalcali y refinerías de petróleo). Por último, la introducción del cultivo de fresa en los 70 aumentó los impactos sobre la calidad de suelos y aguas, por el uso intensivo de agroquímicos en plantaciones que se extienden decenas de kilómetros cuadrados por la zona.

El Estero Domingo Rubio forma parte del Parque Natural "Marismas del Odiel" en el estuario de Huelva. Es un sistema de marisma salobre en su sector bajo, mientras que aguas arriba ha sido antrópicamente transformado en una laguna. La zona de inundación mareal se ha desarrollado sobre un sustrato plio-pleistoceno muy caolinizado.

En este trabajo se ha estudiado una selección representativa de muestras de los componentes abióticos del ecosiste-

ma del Estero Domingo Rubio (suelo, sedimentos y aguas) con el fin de determinar los factores mineralógicos y geoquímicos que regulan el enriquecimiento, el fraccionamiento, la movilidad y el destino ambiental de los elementos potencialmente tóxicos.

## MATERIALES Y MÉTODOS

Se tomaron 41 muestras de agua del canal mareal, laguna y arroyos, en dos campañas de muestreo, una en verano durante pleamar y la otra en invierno durante bajamar. Se midieron in situ los principales parámetros hidroquímicos ( $\text{pH}$ , Eh, conductividad eléctrica y oxígeno disuelto).

Se recogieron 28 muestras de sedimentos (borde de canal, arroyos y laguna) a partir de 13 puntos de muestreo. Los sedimentos muestran rasgos redoximórficos (presencia de estados de Fe oxidado y reducido).

También se realizaron dos muestreos de suelos. En el primero se tomaron muestras representativas de los grupos de suelos dominantes en la zona (Fluvisoles, Arenosoles, Regosoles y Tecnosoles) en dos niveles de profundidad (0-10 y 10-20cm). El segundo se centró en los Fluvisoles (12 testigos cortos), el grupo con mayor extensión e importancia ambiental por su contacto directo con el medio acuoso. Se recogieron muestras desde los suelos de la desembocadura hasta el curso alto, en puntos de marisma baja sin vegetación, marisma baja vegetada y marisma alta vegetada.

Por último, se seleccionaron 15 muestras de *eflorescencias salinas*, precipitadas en momentos de estiaje o de marea baja en el entorno del canal mareal, en las proximidades de zonas de vertidos industriales y en los Tecnosoles desarrollados sobre un depósito incontrolado de residuos mineros.

Sobre las muestras de aguas se determinó la alcalinidad, así como fosfatos, bromuros, cloruros, nitratos, nitritos y sulfatos por cromatografía. Se analizaron los cationes mayoritarios (Ca, Mg, Na y K) mediante AAS y AES, y los elementos traza mediante ICP-MS. Con los resultados de los nutrientes se llevó a cabo una Evaluación del Impacto sobre el Ciclo de Vida (LCIA) para establecer la categoría Eutrofización Acuática y potenciales de eutrofización de los compuestos de N y P.

Los testigos de suelo y sedimento se dividieron en submuestras en función de los rasgos texturales y de coloración. Las submuestras se secaron, desagregaron, tamizaron ( $< 2\text{mm}$ ), homogeneizaron y subdividieron en alícuotas para posteriores análisis. Las destinadas a análisis químico se molieron en mortero de ágata ( $< 63\mu\text{m}$ ). Los parámetros físico químicos como  $\text{pH}$ , Eh, CE y color se determinaron por procesos rutinarios en laboratorio. El tamaño de partícula se estudió mediante difracción láser en un equipo Malvern Mastersizer. El contenido en materia orgánica se determinó mediante el método Walkley-Black, los carbonatos por el calcímetro de Bernard y las concentraciones de S y C totales mediante un analiza-

don LECO. Las sales solubles se disolvieron en agua desionizada para determinar los contenidos en cationes (AAS) y aniones (cromatografía). La capacidad de cambio catiónico se obtuvo mediante el método basado en el complejo de Cu-tri-entetramina. La mineralogía de las muestras se determinó mediante el estudio de la muestra global y de la fracción <math> < 2 \mu\text{m}</math> por XRD. Algunas muestras seleccionadas se observaron con SEM-EDS para identificar fases amorfas y accesorias. Los análisis químicos de muestra global se realizaron por XRF. Se realizaron extracciones simples (con agua desionizada,  $\text{CaCl}_2$  y EDTA) para establecer la proporción de elementos solubles y potencialmente móviles en los suelos. Se llevaron a cabo varios esquemas de extracción secuencial para determinar el reparto geoquímico de los elementos entre las fracciones: soluble, intercambiable, oxihidróxidos de Fe pobremente cristalizados, oxihidróxidos de Fe cristalinos, óxidos de Fe y sulfuros. Las concentraciones de elementos traza en los extractos se analizaron por ICP-AES.

En las muestras de Fluvisoles en que fue posible, se realizó una centrifugación para extraer el agua intersticial, en la que se analizaron los elementos traza, cloruros y sulfatos.

Las muestras seleccionadas de Tecnosoles de residuos mineros se sometieron a un experimento de oxidación con cuatro agentes (agua ultrapura, agua marina,  $\text{KNO}_3$  y  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) en diferentes periodos de contacto. Las soluciones se analizaron por AAS.

Las eflorescencias Salinas se solubilizaron en agua desionizada y se determinaron sus contenidos en elementos traza mediante ICP-OES. Dichas soluciones se modelizaron mediante PHREEQC (base de datos WATEQ4) para predecir la especiación química de elementos traza y los índices de saturación de los minerales. Otra alícuota de las eflorescencias se destinó a estudios mineralógicos mediante DR-X y SEM.

Todos los resultados experimentales fueron tratados mediante el software Statística 7.0 para identificar asociaciones geoquímicas, así como variaciones espacio-temporales de los parámetros fisicoquímicos.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las aguas estuarinas son débilmente alcalinas y oxidantes (pH >7.2 y media de Eh de +380mV), con la excepción de algunos valores ácidos en la desemboca-

dura del canal principal durante bajamar (pH 5.3). Algunos arroyos reciben descargas ácidas y oxidantes de los residuos mineros e industriales (pH 3.8–4.1, Eh +585mV). Las aguas de la laguna, son alcalinas y el Eh > +225mV. La CE desciende al alejarnos de la influencia mareal, de 47.5 a 1 mS·cm<sup>-1</sup>, con valores anómalos en las descargas ácidas de los residuos mineros (28.5 mS·cm<sup>-1</sup>). Un análisis cluster mostró la gran afinidad entre las variables hidroquímicas (pH, Eh y salinidad), los iones marinos ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ ) y los elementos calcófilos disueltos (Fe, Cu, Zn, As y Cd) que superan en al menos un orden de magnitud los niveles normales en aguas naturales. Este grupo supone las aguas contaminadas procedentes del estuario de Huelva. Aun así, las concentraciones máximas de muchos elementos traza se registraron en arroyos localizados al pie de una planta química abandonada (hasta 168 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  de Cu; 33.6 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  de Zn; 4.37 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  de Cd; 1.54 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  de Mn; 770 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  de Ni; 267 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  de Co; 219 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  de As; y 198 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  de Pb). También se determinaron altas concentraciones de metales, especialmente Cu, Pb y Zn en las aguas que drenan el depósito de residuos mineros. Respecto de los nutrientes, las cantidades de fosfatos en aguas estuarinas fueron notablemente superiores en pleamar que en bajamar, descendiendo contra el flujo mareal desde 4.1 a 0.7mg·L<sup>-1</sup>. Sin embargo, la distribución del nitrato reveló un patrón opuesto, con valores de 0.3mg·L<sup>-1</sup> en la desembocadura y 25mg·L<sup>-1</sup> en el curso alto del Estero. En términos de eutrofización, el N es el factor limitante durante pleamar, mientras P lo es en bajamar. De todos modos, los valores máximos de estos dos nutrientes así como de nitrito (96.8, 18.5 y 1.82mg·L<sup>-1</sup> respectivamente) y por tanto, los mayores potenciales de eutrofización se detectaron en pequeños arroyos que drenan los campos de cultivo de fresón.

Los sedimentos mostraron pH medio circumneutral, con valores extremos de 4.33 (en los sedimentos del arroyo que drena la planta química abandonada) hasta 8.04 (en una orilla de la laguna). La CE varió de no salino (0.12mS·cm<sup>-1</sup>) a extremadamente salino (26.4mS·cm<sup>-1</sup>). En la zona mareal las condiciones son oxidantes (Eh medio +352mV) mientras que los sedimentos no mareales se encuentran bajo condiciones débilmente reductoras (Eh < +300mV).

En general, los sedimentos presentan tamaño de grano limo-arenoso, con bajo contenido en arcilla. El carbono orgánico alcanzó un máximo de 5.21% aunque los

valores suelen ser < 2%. Las concentraciones de iones solubles son superiores en la zona mareal, sobre todo las de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ . La CCC varió de 1.5 a 77.3cmol(c)·kg<sup>-1</sup>, apareciendo los valores extremos en sedimentos continentales, y la saturación en bases fue superior al 50% excepto en sedimentos ácidos donde  $\text{H}^+$  y  $\text{Al}^{3+}$  dominan en el complejo de cambio. La composición mineralógica de los sedimentos consiste en cuarzo, filossilicatos y feldespatos, primando el cuarzo en muestras de la laguna y arroyos y los filossilicatos en la zona mareal. Los accesorios comunes son goethita, hematites, halita, yeso y, localmente, vivianita y jarosita. La fracción arcilla está dominada por caolinita e illita, aunque en algunos puntos aparecen esmectita, vermiculita e interestratificados. La química de la muestra global consiste en  $\text{SiO}_2$  (media 61.9%) con menores proporciones de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (15.8%) y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (8.22%), lo que refleja la composición mineral descrita. Las concentraciones de Zn (866mg·kg<sup>-1</sup>), Cu (784mg·kg<sup>-1</sup>), As (425mg·kg<sup>-1</sup>) y Pb (406mg·kg<sup>-1</sup>) son especialmente altas comparadas con el background local, indicando un enriquecimiento de los sedimentos en elementos traza potencialmente tóxicos.

Los suelos más representados en la zona mareal son Fluvisoles Sálcos, mientras en la laguna dominan los Fluvisoles Gleycos. Existen Tecnosoles dispersos en varios puntos del humedal (zonas industriales o depósitos de residuos mineros) estos últimos con un horizonte extremadamente ácido y patente oxidación de sulfuros (Tecnoisol Tiónico). Otros grupos de suelos reconocidos en el Paraje fueron Fluvisoles Eútricos, Regosoles arénicos, Regosoles Esqueléticos, Arenosoles Calcáreos y Paleosoles Plínticos.

En general, los suelos son débilmente ácidos, (pH 1.98-9.60) siendo los Tecnosoles Tiónicos los de mayor acidez. La CE varía de forma análoga a en los sedimentos y el Eh fluctúa de +72.4mV en los suelos hidromorfos de la laguna a +707mV en los Tecnosoles Tiónicos.

Los porcentajes de arena, limo y arcilla definen una textura franco limosa en los Fluvisoles Sálcos, mientras que los suelos no afectados por la marea muestran textura más arenosa. El contenido medio en carbono orgánico fue de 2%, si bien los suelos ácidos no presentaron materia orgánica, al contrario que los hiperhúmicos de la marisma, con valores de hasta 8%.

La mayoría de suelos están saturados

en  $\text{Na}^+$ , excepto los Tecnosoles Tiónicos en que las bases de cambio han sido desplazadas por cationes ácidos. La CCC varió desde  $3.12\text{cmol(c)}\cdot\text{kg}^{-1}$  en suelos arenosos hasta  $122\text{cmol(c)}\cdot\text{kg}^{-1}$  en los suelos marismenños.

La composición mineralógica cualitativa de los suelos es semejante a la de sedimentos, si bien los Fluvisoles Sállicos presentan mayores proporciones de minerales de la arcilla en relación al cuarzo y feldespatos. La asociación de filossilicatos incluye caolinita (20-75%) e illita (20-65%), con porcentajes menores de esmectita. Como minerales acompañantes aparecen también óxidos de Fe. Los Tecnosoles Tiónicos presentan una composición mineral de sulfuros metálicos, especialmente pirita y sus productos secundarios de alteración, como jarosita, hematites y yeso.

De acuerdo con la mineralogía descrita, se muestran los contenidos medios en elementos mayoritarios, como  $\text{SiO}_2$  (44.3% en Fluvisoles Sállicos y 64.6% en el resto de suelos), y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , que presenta el patrón opuesto. Los porcentajes de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  alcanzan el 10.1% en dichos Fluvisoles, si bien su máximo valor se registró en los Tecnosoles Tiónicos (25%) debido a la abundancia de fases ricas en Fe. En cuanto a los elementos traza, existen anomalías geoquímicas en numerosos Fluvisoles Sállicos, como: Zn ( $2798\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ), Cu ( $2651\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ), Pb ( $849\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) y As ( $675\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ). Dichos elementos no solo están enriquecidos en los suelos de marisma cercanos a la desembocadura, sino también en los Tecnosoles sobre los residuos piríticos. Es por ello que se obtuvieron muy altos factores de enriquecimiento (hasta 2211 de Pb, 436 de Cu, 318 de As y 113 de Zn) e índices de geoacumulación (8.45 de Pb, 6.10 de Cu, 5.65 de As y 4.16 de Zn). Vistos estos valores, sería recomendable un estudio específico sobre el establecimiento del riesgo según la normativa vigente sobre suelos contaminados.

Un análisis estadístico de componentes principales permitió distinguir dos asociaciones pedoquímicas: Cu-Pb-Zn-As-Cd y Cr-Ni-Co, que se interpretan como las formadas por los elementos derivados de fuentes antrópicas y naturales, respectivamente.

Las extracciones secuenciales mostraron que los elementos antropogénicos en los Fluvisoles están ligados principalmente a fases reducibles de Fe (As 89%, Pb 68%, Zn 57%, Cu 44%) que son, en orden de

abundancia: óxidos cristalinos (hematites) > oxihidróxidos cristalinos (goethita, ferrihidrita) > oxihidróxidos amorfos. Las proporciones restantes de estos elementos se reparten geoquímicamente entre las fases más lábiles (hasta 18% de Cd soluble-intercambiable, y 33% de Cu ligado a carbonatos Cu), fases oxidables (hasta 21% de Pb) y fases residuales (hasta 19% de Cd). Por otra parte, en los Tecnosoles Tiónicos los elementos antropogénicos están ligados principalmente a la fracción oxidable (hasta 90% de Zn, 80% de Cd, 70% de Cu y 20% de Pb). Estas proporciones se traducen en elevadas concentraciones de elementos, que pueden ser lixiviados bajo condiciones oxidantes, como las que se producen cuando las aguas marinas invaden los suelos.

Aunque la fracción de metales móviles en condiciones alcalinas (simuladas mediante  $\text{CaCl}_2$ ) resultó relativamente baja en los Fluvisoles Sállicos (máximo de 8.97% de Cu), se obtuvieron proporciones significativas cuando se experimentó con EDTA (Cu 54.6%, Zn 47.5%, Pb 40.8% y As 7.30%), lo que indica las máximas concentraciones de elementos potencialmente extraíbles por el sistema radiovascular vegetal. Según estos experimentos, las secuencias de movilidad de elementos de interés ambiental serían:

- Elementos móviles (extraídos con  $\text{CaCl}_2$ ):  $\text{Cu} > \text{Zn} \geq \text{As} \gg \text{Pb}$
- Elementos potencialmente móviles (extraídos con EDTA):  
 $\text{Cu} > \text{Zn} \geq \text{Pb} \gg \text{As}$

Las mayores recuperaciones de elementos traza solubles se obtienen, sin embargo, a partir de la solubilización de las costras sulfatadas que se producen en torno a suelos antrópicos, como los Tecnosoles Tiónicos, cuyas eflorescencias contienen esencialmente ferrocopiapita, con concentraciones de metales extremadamente elevadas (hasta  $6570\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  de Cu y  $5350\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  de Zn), o como las costras desarrolladas sobre los suelos del entorno a la planta química abandonada, compuestas de calcantita con concentraciones de Cu de hasta  $268030\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Estos elementos potencialmente tóxicos son devueltos a la solución cuando, durante periodos lluviosos o altos coeficientes de marea, las aguas solubilizan las costras eflorescentes, los iones metálicos se liberan y las especies sulfatas dominan las especies acuosas, contribuyendo a la contaminación del humedal.

## CONCLUSIONES

Según los objetivos de este estudio, las

conclusiones más relevantes se resumen en:

## AGUAS

El Estero Domingo Rubio está afectado por la contaminación hidroquímica producida por la inundación con las aguas estuarinas, con altos niveles de As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni y Zn disueltos, además de por los lixiviados de fuentes puntuales como sulfuros metálicos o plantas químicas abandonados. Por último, la agricultura aporta contaminación difusa a los cursos de agua, con elevados flujos de nitrato y fosfato, que tienden a provocar la eutrofización del ecosistema.

## SUELOS Y SEDIMENTOS

Los suelos dominantes en el Paraje son Fluvisoles Sállicos, si bien los Tecnosoles, aunque de aparición local, son de gran importancia en el estado ambiental del humedal.

Las mayores anomalías geoquímicas, reflejadas en los factores de enriquecimiento se han encontrado en estos dos grupos de suelos, al igual que en los sedimentos mareales.

La asociación geoquímica As-Cu-Zn-Pb muestra un patente origen antrópico, y provoca en los suelos una moderada a extrema contaminación, según la escala del índice de geoacumulación, por lo que se sugiere un análisis de riesgos para evaluar si el entorno de la marisma precisa o no de estudios de descontaminación. Esto no sería necesario en la zona lacustre, con niveles de elementos traza similares a los valores de fondo, lo que atribuye el enriquecimiento de metales y metaloides a la interacción entre el flujo estuarino con los componentes reactivos de suelos y sedimentos, principalmente óxidos y oxihidróxidos de Fe, que mediante procesos de adsorción, coprecipitación e intercambio iónico, en función de las condiciones de pH, salinidad y estado redox.

## EFLORESCENCIAS

Las eflorescencias Salinas son una fuente de retención-liberación de metales que altera constantemente el estado ambiental del ecosistema.