

# Caracterización del Riesgo Ecológico Asociado a Metales en Sedimentos de la Cuenca del Río Odiel a Través de Índices Teóricos

/ ESTEFANÍA BONNAIL (1\*), AGUASANTA MIGUEL SARMIENTO (2), JOSÉ-MIGUEL NIETO (3), T.ÁNGEL DELVALLS (1)

(1) UNESCO UNITWIN/WiCop. Departamento de Química-Física. Facultad de Ciencias Marinas y Ambientales, Universidad de Cádiz. Campus Río San Pedro, 11510 Puerto Real, Cádiz (Spain)

(2) Departamento de Geodinámica y Paleontología, Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Huelva. Campus 'El Carmen', 21071 Huelva (Spain)

(3) Departamento de Geología, Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Huelva. Campus 'El Carmen', 21071 Huelva (Spain)

## INTRODUCCIÓN

Alrededor del 40% de la cuenca del río Odiel (Huelva) se encuentra afectada por drenaje ácido de mina (AMD) (Sarmiento et al., 2009). El AMD es un lixiviado ácido procedente de la oxidación de sulfuros polimetálicos y que se caracteriza por un bajo pH y una elevada carga metálica en disolución. Esta contaminación fluye a través de pequeños arroyos hasta la red fluvial del río Odiel, afectando no solo las aguas superficiales sino también los sedimentos en mayor o menor medida, hasta alcanzar el estuario de Huelva.

Varios estudios han caracterizado la polución metálica de las aguas superficiales de la cuenca del Odiel, así como su comportamiento hidroquímico (Cánovas et al., 2007; Sarmiento et al., 2009). Para sedimentos fluviales afectados por minería no existen guías de calidad. Para la evaluación de la calidad de sedimento (sediment quality guidelines, SQG), se sigue el esquema de la triada propuesto por Long & Champan (1985) (Weight Of Evidence approach, WOE; Fig. 1). Este método integra tres aspectos (también denominados líneas de evidencia- Lines



Fig. 1. Esquema descriptivo del método integrado WOE en su forma clásica para evaluar la calidad ambiental en sistemas acuáticos (Long & Champan, 1985).

	Total				Biodisponible			
	O1	O2	O3	ES	O1	O2	O3	ES
As	6.29	6.00	171	19.0	0.28	0.35	1.66	6.70
Cd	0.02	0.13	0.48	2.10	0.02	0.11	0.35	2.10
Co	3.79	8.40	8.82	14.6	1.63	5.62	2.58	11.9
Cr	9.07	15.6	38.4	19.1	2.03	3.08	4.51	4.10
Cu	4.97	22.5	451	372	3.10	15.5	255	343
Fe	8081	15606	74553	42737	711	1209	14668	16612
Mn	143	279	268	1609	96.4	194	140	102
Ni	4.04	8.94	18.4	17.1	0.62	1.57	1.55	8.00
Pb	7.92	20.3	377	126	4.82	8.12	158	85.1
Zn	23.3	95.7	221	483	6.69	49.8	96.3	453

Tabla 1. Valores de la concentración total y concentración en forma biodisponible de metales en sedimento, expresados en µg/g de sedimento, para cada metal y estación de la cuenca del Río Odiel.

Of Evidence, LOE) para la evaluación del riesgo ambiental: caracterización química (concentraciones de contaminantes), toxicidad (daños genéticos e histopatológicos, estrés enzimático, mortalidad, etc.) e integración ecológica (riqueza y distribución poblacional de especies). Sin embargo, en un ambiente altamente contaminado, como es la cuenca del río Odiel, la ausencia de macrofauna deja incompleta la triada por la imposibilidad de realizar estudios correspondientes a toxicidad (efectos observados en biota) y alteraciones in-situ (infauna bentónica, dominancia, diversidad, abundancia, etc.).

El objetivo de este estudio es realizar una caracterización del riesgo ecológico asociado a los niveles de polución de sedimentos de la cuenca del Río Odiel a través de índices teóricos de riesgo ecológico, usando como bases de toxicidad valores generales propuestos por otros autores.

## METODOLOGÍA

Se muestrearon sedimentos fluviales en cuatro puntos pertenecientes a tres tramos diferentes del Río Odiel en base

a previas caracterizaciones, atendiendo a diferentes grados de contaminación: En la cabecera del río, antes de ningún vertido de procedencia minera (O1); aguas abajo, después del vertido minero de Mina Esperanza (O2); cerca de la desembocadura en el Atlántico y antes de la entrada al Estuario de Huelva (O3). Se colectaron también sedimentos del fondo de un embalse afectado por AMD (ES). Éste último se incluyó para obtener una caracterización global que no solo incluyera sedimento de curso fluvial si o que también incluyera un sedimento con características anóxicas. Un quinto punto de muestreo se eligió en una zona no afectada por AMD dentro de la Faja Pirítica Ibérica para establecer los niveles basales o comparativos (R).

La metodología seguida para la digestión de los sedimentos corresponde con la extracción secuencial BCR, a la que se le ha añadido una primera fase (F0) con agua milli-Q, como la fracción directamente asociada a la acumulación de metales en organismos bentónicos, y un último paso con agua regia (F4). Así mismo se llevó a cabo una digestión pseudototal con agua regia para calcular los porcentajes de recuperación. Los

análisis de los extractos se analizaron a través ICP-MS y ICP-OES y se validaron a través del material de referencia BCR-701.

**Tratamiento de Datos**

Se aplicaron diferentes índices para la caracterización sedimentológica y ecológica: índice de contaminación metálica ( $MPI_n$ , Usero et al., 1996), índice de geoacumulación ( $I_{geo}$ , Müller, 1979), factor de contaminación ( $C_r$  y  $C_d$ , Håkanson, 1980), factor de enriquecimiento ( $EF$  y  $R$ , Adamo, 2005), unidad tóxica ( $TU$ , Pedersen et al., 1996) y índice de riesgo ecológico potencial ( $E_r$  y  $PER$ , Guo et al., 2010).

**RESULTADOS**

En términos de concentración total, los elementos mayoritarios hallados en los sedimentos de la cuenca son  $Fe > Mn > Cu > Zn > Pb$ . Sin embargo los elementos que se encuentran en forma biodisponible son  $Fe > Cu > Zn > Mn > Pb$  (Tabla 1). La concentración de Cd se encuentra casi en su totalidad en forma biodisponible (95%) en toda la cuenca, mientras que la fracción biodisponible resulta casi insignificante para el As (4.4%), respecto a su concentración total.

La Fig. 2 muestra un importante enriquecimiento de As, Cr, Cu, Fe, Pb, Sb, Se y Zn en las estaciones ES y O3. En función del índice  $I_{geo}$ , la contaminación en sedimento aumenta a medida que nos acercamos a la desembocadura. Los valores de  $C_d$  muestran resultados similares, caracterizando las estaciones desde contaminación baja a moderada

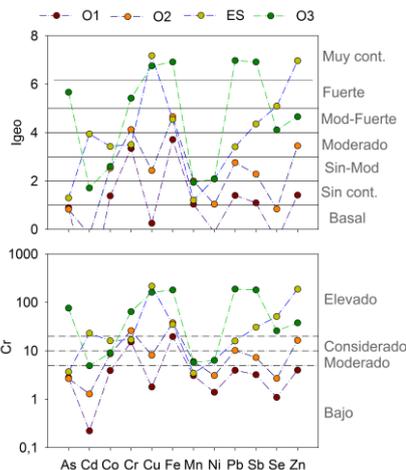


fig 2. Valores de los índices de geoacumulación (arriba) y factores de contaminación calculados para As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb, Se y Zn en las cuatro estaciones representativas del sistema fluvial del Río Odiel (abajo)

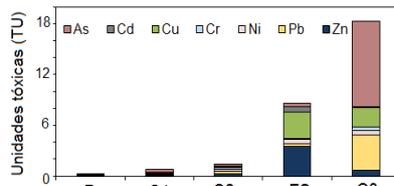


fig 3. Unidades tóxicas (TU) obtenidas para cada uno de los metales en cada una de las estaciones del Río Odiel.

para O1, de moderada a considerable para O2 y muy contaminada en ES y O3 (Fig. 2).

De la misma manera, el aumento de la toxicidad se aprecia por el cálculo de las unidades tóxicas, que alcanzaron su máximo en O3, fundamentalmente asociado al As, Cu y Pb. Por el contrario en el embalse destacó la toxicidad asociada al Zn y Cu (Fig. 3).

En líneas generales, en la cabecera apenas existe riesgo ecológico (Fig. 4). Tras los primeros vertidos mineros (O2) el riesgo avanza hacia moderado y se asocia fundamentalmente al Cr y el Pb, luego va aumentando hasta hacerse elevado en O3, especialmente para As, Zn y Pb. Por otro lado, el riesgo ecológico asociado a sedimentos de embalses se encuentra limitado a especies bentónicas de profundidad, donde el Cd, el Cu y el Zn supondrían los metales más tóxicos.

**CONCLUSIONES**

Atendiendo a los sedimentos de la cuenca del Río Odiel, existe una contaminación metálica con carácter creciente desde la cabera hacia la desembocadura del río. Este aumento de la carga metálica se ve reflejado a través de los índices de acumulación geológicos. Sin embargo, la biodisponibilidad de los metales y por tanto la toxicidad asociada va variando a lo largo del cauce. Existe un creciente riesgo ecológico asociado a la concentración de metales biodisponibles en los cauces del río Odiel que se ve reflejado por los valores de  $E_r$  y  $PER$ . Los metales causantes de mayor toxicidad son el As, Cu, Zn y Pb.

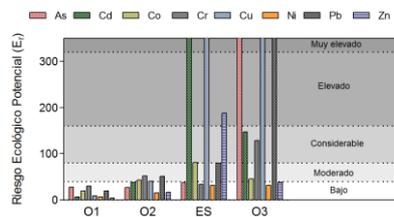


fig 4. Valores de riesgo ecológico potencial asociado a cada metal calculado para cada una de las diferentes estaciones del río Odiel.

**AGRADECIMIENTOS**

Este estudio ha sido financiado por el Ministerio Español de Ciencia a través de los proyectos CGL2013-48460-C2-1-R y CTM2012-36476-CO2-01. E Bonnail ha sido financiada por UNESCO UNITWIN/WiCop a través del programa Erasmus Mundus Marine and Coastal Management (MACOMA). A.M. Sarmiento fue financiada a través del programa postdoctoral "Programa de Fortalecimiento de las Capacidades en I+D+I" de la Universidad de Huelva.

**REFERENCIAS**

Adamo, P., Arienzo, M., Imperato, M., Naimo, D., Nardi, G., Stanzione, D. (2005): Distribution and partition of heavy metals in surface and sub-surface sediments of Naples city port. *Chemosphere*, **61**, 800-809.

Cánovas, C.R., Olías, M., Nieto, J.M., Sarmiento, A.M., Cerón, J.C. (2007): Hydrogeochemical characteristics of the Odiel and Tinto rivers (SW Spain). Factors controlling metal contents. *Sci. Total Environ.*, **373**, 363-382.

Guo, W., Liu, X., Liu, Z., Li, G. (2010): Pollution and potential ecological risk evaluation of heavy metals in the sediments around Dongjiang Harbor, Tianjin. *Procedia Environ. Sci.*, **2**, 729-736.

Håkanson, L. (1980): An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach. *Water Res.*, **14**, 975-1001.

Long, E. & Chapman, P.M. (1985): A Sediment Quality Triad: measures of sediment contamination, toxicity and infaunal community composition in Puget Sound. *Mar. Pollut. Bull.*, **16**, 405-415.

Müller, G. (1979): Schwermetalle in den sedimenten des Rheins-Veränderungen seit 1971. *Umschau*, **79**, 778-783.

Pedersen, E., Bjornestad, E., Vang Andersen, H., Kjølholt, J., Poll, C. (1998): Characterisation of sediments from Copenhagen harbour by use of biotests. *Water Sci. Technol.*, **37**, 233-240.

Sarmiento, A.M., Nieto, J.M., Olías, M., Cánovas, C.R. (2009): Hydrochemical characteristics and seasonal influence on the pollution by acid mine drainage in the Odiel River Basin (SW Spain). *Appl. Geochem.*, **24**, 697-714.

Usero, J., Gonzalez-Regalado, E., Gracia, I., (1996): Trace metals in the bivalve mollusc *Chamelea gallina* from the Atlantic Coast of Southern Spain. *Mar. Pollut. Bull.*, **32** (3), 305-310.