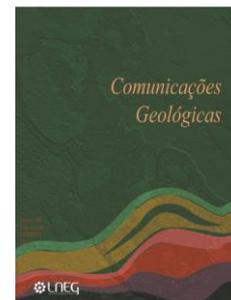


Metales pesados y metaloides en sedimentos de las Marismas del Estuario del río Nalón (Norte de España)

Heavy metals and metalloids in sediments of the Nalon River estuary saltmarsh (Northern Spain)

E. Garcia-Ordiales^{1*}, J. Loredó¹, P. Cienfuego¹, S. Covelli², G. Flor-Blanco³, G. Fontolan², N. Roqueñá¹, A. Ordoñez¹, G. Flor³



Artigo original
Original article

© 2015 LNEG – Laboratório Nacional de Geologia e Energia IP

Resumo: El estuario del río Nalón ha venido recibiendo durante los últimos 200 años un aporte continuo de materiales procedentes de actividades minero-industrial es localizadas en su cuenca hidrográfica. Como consecuencia de los aportes de metales y metaloides en diferentes fases, los sedimentos del estuario han visto incrementadas significativamente sus concentraciones en algunos elementos con respecto al fondo geoquímico natural de la zona. La aplicación al estudio de índices normalizados de referencia como el Índice de Geoacumulación o el Factor de Enriquecimiento han mostrado que a determinadas profundidades los sedimentos de las marismas presentan concentraciones especialmente elevadas en As, Pb y Zn, y estas anomalías geoquímicas se consideran atribuibles a la actividad antropogénica como fuente principal de aporte.

Palabras clave: marismas estuarinas, metales pesados, sedimentos, minería.

Abstract: On the last 200 years the Nalón River estuary has been receiving continuous inputs of materials from the mining and industrial activities developed upstream in its basin. As consequence of the heavy metals inputs in different phases, sediments of the estuary have been significantly increased the concentrations in some elements with respect to the natural background. The application to the study of reference normalized indices such as the Geoaccumulation Index (Igeo) and the Enrichment Factor (FE) have pointed out that different sediment levels of the saltmarsh, have high concentrations in As, Pb and Zn, and these geochemical anomalies can be considered attributed to anthropogenic activities as main input sources.

Keywords: estuary saltmarsh, heavy metals, sediments, mining.

¹Universidad de Oviedo, ISYMA Reserach Group, Independencia 13, Oviedo, Spain

²Università degli Study di Trieste, MERCURILAB Research Group, Weis 2, Trieste, Italy

³Universidad de Oviedo, GeoQUO Research Group, Arias de Velasco, s/n., Oviedo, Spain.

*Autor correspondente/Corresponding author: garciaefren@uniovi.es

1. Introducción

Los estuarios y las marismas costeras constituyen unos medios naturales especiales y altamente vulnerables, en los que tienen lugar diferentes procesos medioambientales de gran importancia tales como: interacciones “agua dulce - agua salada”, intercambios “materia - energía”, deposición de sedimentos, etc. En función de las fuentes de contaminación puntual asociadas a actividades de origen antrópico desarrolladas aguas arriba en la

cuenca vertiente, los sedimentos movilizados desde la fuente y transportados por los cursos de agua superficiales pueden contener metales pesados u otros elementos en concentraciones suficientemente elevadas como para presentar un potencial riesgo para el hombre y los seres vivos de estos ecosistemas que acogen importantes hábitats para determinadas especies de flora y fauna, que en un gran número de casos se pueden considerar “hábitats específicos”, debido a sus características particulares.

Las zonas de estuario, al actuar como trampas de sedimentos y por ende como sumidero de metales, pueden reflejar bien los eventos de dispersión y su relación con la intensidad de las actividades antropogénicas desarrolladas históricamente aguas arriba en la cuenca. En el flujo de la corriente de agua, parte de los metales o metaloides que se encuentran presentes en fase disuelta son transferidos a determinados materiales en suspensión, los cuales, debido a las variaciones de energía existentes, se depositan en los ambientes estuarinos. Debido a estos continuos procesos de transferencia de metales y de deposición de sedimentos, el estudio y análisis de los perfiles verticales de sedimentación pueden revelar a través de los testigos de los sondeos información detallada de gran interés acerca de los inputs históricos de metales y metaloides registrados en la zona, así como de las tendencias y variaciones temporales en su deposición.

La investigación presentada en este trabajo refleja un estudio preliminar desarrollado sobre testigos de 6 sondeos cortos verticales realizados en la zona de marismas naturales del estuario del río Nalón, con la finalidad de establecer, de un modo preliminar el estado acumulativo y ecológico de estas áreas en base a las concentraciones de metales pesados y metaloides detectados en submuestras de los diferentes tramos de los testigos correspondientes a cada sondeo. El estudio se enmarca dentro de un ambicioso proyecto (METRAMER) (MINECO-13-CGL2013-44980-R), cuyo objetivo es el estudio y la valoración de la potencial afección de la zona estuarina del río Nalón por actividades de origen antrópico.

2. Área de estudio

El estuario del río Nalón, se encuentra localizado en la costa norte de España, en el Principado de Asturias (Fig. 1).

Este estuario constituye la salida natural al mar de la principal cuenca hidrográfica de la vertiente norte del país

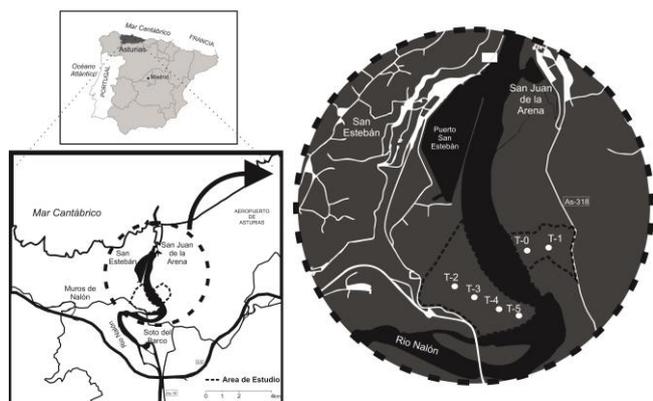


Fig. 1. Área de estudio.

Fig. 1. Area of study.

(cuenca del río Nalón), y está constituido por una zona de cauce de unos 6 km de longitud que viene caracterizada por su forma meandriforme y que discurre de forma perpendicular a la franja costera en dirección sur-norte. El ambiente estuarino es del tipo *meso-tidal*, con variaciones altimétricas de más de 4 m en mareas vivas.

En la parte alta y media de la cuenca hidrográfica, se ha venido desarrollando, desde finales del siglo XVIII, una importante actividad minero-industrial, que en su mayor parte, se encuentra, en la actualidad, abandonada o en fase de clausura. Dentro de la actividad extractiva desarrollada en la zona destaca por su importancia minería de carbón (C), mercurio (Hg) y oro (Au). Esta intensa actividad minera ha producido importantes inputs de metales pesados y metaloides a cauces fluviales de diferente importancia, tributarios del río Nalón, produciendo una movilización de sedimentos y metales/metaloides desde las fuentes puntuales antrópicas localizadas en las zonas alta y media de la cuenca hacia la zona baja de la misma, siendo la zona estuarina un importante enclave para la acumulación de éstos. Así mismo, la zona estuarina, además de constituir una trampa natural para la acumulación de los sedimentos transportados a través del cauce fluvial, ha podido sufrir también un importante impacto antropogénico asociado a las poblaciones que se asientan en sus márgenes y a la actividad portuaria histórica que se ha venido desarrollando en la misma.

3. Materiales y métodos

Para la investigación se muestrearon seis sondeos cortos de 60 cm (T-0 a T-5) localizados a lo largo de dos transectos perpendiculares a la dirección preferente de deposición sedimentaria en el ambiente marismal del río Nalón (Fig. 1). Para la realización de los sondeos se empleó una sonda manual tipo Eijkelpamp, y las muestras de los testigos recuperados fueron almacenadas en bolsas desechables tipo *zipbag*, por secciones individuales de 15 cm de longitud. En laboratorio, cada una de las secciones de los testigos fue submuestreada cada 2 cm, secada al aire hasta peso constante, disgregada de manera manual para la eliminación de materiales que no conforman el sedimento (plásticos, raíces, restos vegetales, etc.), tamizada a 2 mm para la eliminación de la fracción grava, no considerada parte del sedimento, homogeneizadas y subdivididas cada una de ellas en dos fracciones.

La primera fracción fue destinada a análisis granulométrico. Para este análisis las muestras fueron atacadas durante 48 h mediante solución oxidante diluida de Peróxido de Hidrógeno (H_2O_2), para la eliminación de la materia orgánica, y posteriormente sometidas a un proceso de agitación y homogeneización en baño de agua antes de analizarlas mediante equipo granulométrico Laser modelo FRITSCH@ANALYSETTE 22 MicroTec Plus basado en la teoría de difracción óptica de Fraunhofer (Born y Wolf, 1999). Cada muestra se midió tres veces y el control de calidad de los análisis granulométricos ha sido llevado a cabo mediante la medida de materiales de referencia Frisch F-70 y Frisch F-500 del fabricante del equipo. La segunda fracción de cada muestra fue molida a $<125 \mu m$ mediante molino de bolas planetarios de ágata modelo Restch PM100. Una vez molidas y homogeneizadas, 3 gr de cada muestra fueron preparados en pastillas para análisis mediante Espectrómetro de Fluorescencia de Rayos X modelo PHILIPS PW2404. Cada muestra fue analizada un mínimo de tres veces hasta obtener un RPD $<10\%$. Para el control y la validación de los análisis se emplearon los materiales de referencia Sandy Loam 2, CRM042-056 y Separate Sludge 2 COM 029.

Con el fin de evaluar el impacto potencial y el nivel de contaminación en el área de estudio, dos metodologías diferentes basadas en índices matemáticos fueron aplicadas a las concentraciones anómalas de As, Pb y Zn. En primer lugar, se aplicó el Índice de Geoacumulación (Igeo) (Müller, 1979) que permite determinar de una manera sencilla y rápida si un sedimento se encuentra enriquecido (Igeo >0) debido a aportes ajenos a la meteorización natural. La ecuación empleada para su cálculo fue:

$$I_{geo} = \log_2 \left(\frac{C_n}{1.5B_n} \right) \quad (1)$$

Siendo C_n la concentración del elemento a analizar en la muestra n y B_n la concentración del mismo elemento considerada como fondo geoquímico.

En segundo lugar, se calculó el Factor de Enriquecimiento (FE) (Grant y Middleton, 1990), método numérico basado en la identificación de las concentraciones anómalas de metales por la normalización de su contenido a un elemento, que debe ser un constituyente importante de uno o más de los principales portadores de metales traza y reflejan su variabilidad granular en los sedimentos. Los elementos más habitualmente utilizados para la normalización son Fe (Çevik *et al.*, 2009; Abraham y Parker, 2010) y Al (Covelli *et al.*, 2006; Zhang *et al.* 2009; Hu *et al.*, 2013.). En este estudio se empleó el Al, al no estar relacionado con las potenciales actividades antropogénicas. La ecuación empleada para su cálculo fue:

$$FE = \frac{\left(\frac{C_x}{Al_{ref}} \right)_{muestra}}{\left(\frac{C_x}{Al_{ref}} \right)_{background}} \quad (2)$$

Siendo C_x la concentración del elemento a ponderar y Al_{ref} la concentración de elemento empleado como normalizante, en este caso el aluminio.

Los valores de FE se interpretaron de acuerdo a 5 niveles de contaminación propuestos por Chen *et al.* (2007): FE <1 sin enriquecimiento, FE=1-3 enriquecimiento menor, FE=3-5 enriquecimiento moderado, FE=5-10 enriquecimiento moderadamente grave, FE=10-25 enriquecimiento grave, FE=25-50 enriquecimiento muy severo y FE >50 enriquecimiento

extremadamente grave. Para la aplicación de los índices anteriores, las concentraciones del fondo geoquímico local de cada uno de los testigos fueron determinadas mediante el método PIRLA (Norton *et al.*, 1992).

4. Resultados y discusión

4.1 Composiciones granulométricas y características de sedimentación

En la figura 2 se muestran los perfiles de los sondeos con la distribución de las diferentes fracciones granulométricas de las muestras.

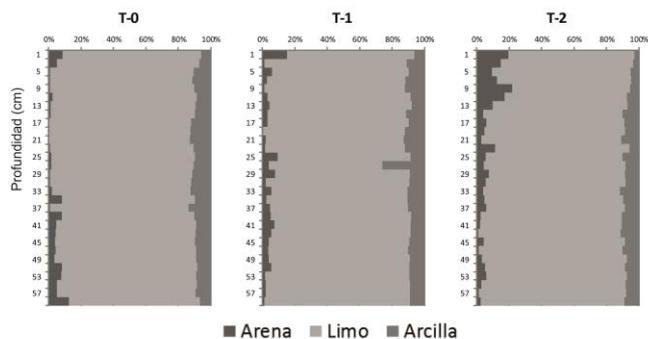


Fig. 2. Distribuciones granulométricas en los testigos de sedimento.
Fig. 2. Grain size distribution of the sediment cores.

Los resultados muestran que la fracción limo es la fracción granulométrica predominante con un rango de variación entre el 50 % y el 90.7 %, y un valor medio de 82.9 % en los sedimentos de las marismas, siendo baja la presencia de arenas, con un rango de 0 a 43.3 % y una cuota media en las muestras de 8.4%. En base a la clasificación de Folk (1954), la totalidad de las muestras de sedimento analizadas fueron clasificadas de manera general como lodo con distribuciones granulométricas pobremente clasificadas (del conjunto de las muestras, 51 fueron clasificadas como lodos arenosos y el resto, hasta 129, simplemente como lodos). La variabilidad de los tamaños de grano de los componentes del sedimento en las diferentes muestras a lo largo de los perfiles longitudinales mostró diferentes tasas de deposición al comparar las muestras de testigos realizados cerca de la orilla del estuario con las de otros testigos más alejados de la misma. Este hecho se puede atribuir a eventos de inundación que se ven reflejados en el mayor contenido de fracciones gruesas en los testigos de los sondeos más próximos al cauce, con predominio de tamaños finos a medida que nos alejamos del cauce.

4.2 Geoquímica de los sedimentos

En la tabla 1 se muestran los estadísticos básicos relativos a las concentraciones de elementos mayores y traza de las muestras de testigos.

El Si es el elemento mayor que presento la más alta concentración, mostrando la predominancia de los cuarzos en los sedimentos. También es significativa la presencia de elevadas concentraciones de Al, Fe y K, que muestran la existencia, posiblemente como minerales secundarios, de filosilicatos derivados de los materiales metamórficos (pizarras y cuarcitas) e ígneos (granodioritas) presentes en la cuenca hidrográfica. Por otra parte, los bajos niveles de Ca muestran una baja presencia de carbonatos en los sedimentos, y que en su mayor parte son de origen biogénico debido a restos de moluscos más que a la presencia de minerales carbonatados.

Tabla 1. Resumen de estadísticos descriptivos de las concentraciones de elementos mayores y traza en los sedimentos de las marismas del río Nalón.

Table 1. Summary of the descriptive statistics of major and trace elements concentration in sediments of the Nalon River saltmarsh

	Elementos mayores							Elementos traza						
	Al ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	K ₂ O (%)	MnO (%)	TiO ₂ (%)	SiO ₂ (%)	As (µg g ⁻¹)	Cu (µg g ⁻¹)	Cr (µg g ⁻¹)	Pb (µg g ⁻¹)	S (µg g ⁻¹)	Sr (µg g ⁻¹)	Zn (µg g ⁻¹)
Mínimo	3.74	0.01	2.71	1.45	0.01	0.45	25.3	19.9	18.8	22.6	5.00	167.3	83.1	43.3
Media	9.80	0.10	4.10	2.31	0.05	0.72	45.7	46.2	38.9	74.9	47.1	985.6	128.1	112.8
Mediana	9.74	0.06	4.09	2.33	0.04	0.73	46.4	40.9	37.7	73.1	9.9	808.8	124.3	100.9
Máximo	29.23	0.63	8.55	3.31	0.26	0.95	63.1	119.3	68.3	199.2	1066.1	4897.9	181.2	300.2
Desv. Estándar	3.17	0.11	0.73	0.32	0.04	0.08	5.2	19.1	12.1	22.5	132.8	724.9	22.2	45.0

En el caso de los elementos traza se han detectado cantidades significativas de los mismos, destacando las concentraciones de As (hasta 119 µg g⁻¹), Pb (hasta 1.066 µg g⁻¹) y Zn (hasta 239 µg g⁻¹) localizadas en los tramos superiores (0-40 cm) de los testigos de los sondeos. Las concentraciones fueron normalizadas respecto a las de Al₂O₃ con el fin de eliminar la influencia del tamaño de grano en las mismas. Como se muestra en la figura 3, no se observa una influencia clara de los tamaños de grano en las concentraciones de As, Pb y Zn, manteniéndose zonas anómalas claramente delimitadas. Este hecho apoya la atribución de que las concentraciones anómalas detectadas no provienen de un origen natural debido a meteorizaciones de los materiales litológicos de la cuenca, si no que su incremento es debido a actividades antrópicas, entre las que destaca por su gran desarrollo en la cuenca, la minería.

4.3 Valoración de la contaminación

Los resultados del Índice Igeo, tal y como se observa en la tabla 2, muestran que una parte significativa de los sedimentos analizados para los tres elementos anómalos, presentaron valores del índice superiores a 0, por lo que sus concentraciones pueden ser atribuidas a enriquecimientos por actividades antropogénicas.

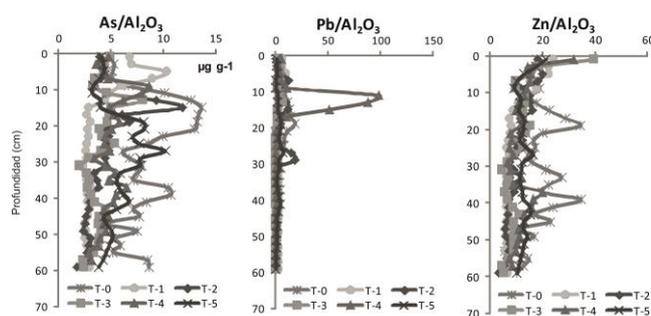


Fig. 3. Perfiles de acumulación normalizados para el As, Pb y Zn en los diferentes testigos analizados.

Fig. 3. As, Pb and Zn normalized accumulation profiles in analyzed cores.

Tabla 2. Resumen de los valores de fondo geoquímico local para el As, Pb y Zn calculados por el método PIRLA, así como rangos de valores de los índices Igeo y FE para los elementos en los diferentes testigos analizados.

Table 2. As, Pb and Zn local geochemical background levels calculated by PIRLA method and Igeo and FE ranges in the sampled cores

		T-0	T-1	T-2	T-3	T-4	T-5	ANOMALIAS
Fondo PIRLA ($\mu\text{g g}^{-1}$)	As	46.56	36.38	37.98	40.5	31.78	42.55	
	Pb	5	5	5	5	5	5	
	Zn	146.5	82.08	86.56	49.41	83.47	110.06	
FE	As	0.74-2.74	0.81-3.42	0.54-3.56	0.51-2.01	0.84-2.49	0.64-2.00	18 (10.1%)
	Pb	0.84-29.11	0.81-260.11	0.39-43.03	0.51-15.19	0.81-179.57	0.89-12.82	93 (51.7%)
	Zn	0.30-1.81	0.84-3.55	0.42-2.66	0.99-8.10	0.76-3.48	0.71-1.62	29 (16.1%)
Igeo	As	(-1.13) - 0.83	(-1.06) - 0.61	(-1.19) - 0.92	(-1.61) - 0.58	(-0.88) - 0.79	(-1.05) - 0.40	34 (18.9%)
	Pb	(-0.58) - 3.90	(-0.58) - 7.15	(-0.58) - 5.24	(-0.58) - 3.50	(-0.58) - 6.96	(-0.58) - 2.83	96 (53.3%)
	Zn	(-2.34) - (-0.13)	(-0.81) - 0.96	(-1.07) - 1.21	(-0.65) - 1.62	(-0.89) - 0.93	(-0.99) - 0.08	37 (20.6%)

Dentro de los mismos, el Pb fue el que mostro unas mayores concentraciones, siendo también este metal el que presento los valores más elevados para este índice. En los casos del As y Zn, los valores del índice calculados son muy similares entre sí, pero de menor entidad que los del Pb. Esto es debido posiblemente a la mayor solubilidad del As y Zn frente al Pb, lo que permite por una parte una mayor partición de estos elementos entre la componente disuelta y particulada en el régimen de transporte del cauce, lo que hace disminuir las concentraciones de los elementos depositados, y por otra, esta misma propiedad permite una mayor movilidad en la zona de estuario, por efectos de flujos subterráneos o por los cambios de mareas a los que se encuentran sometidos las zonas de marisma.

Junto con los valores del Índice Igeo, los valores del Índice FE muestran que en el caso del Pb, las anomalías detectadas apenas se encuentran influenciadas por el tamaño de grano de los sedimentos, y que las mismas llegan a mostrar valores máximos considerados graves en la mayor parte de los testigos y muy graves en los testigos 1 y 4. Para los casos del As y el Zn, una parte significativa de las anomalías pueden ser atribuidas a variaciones en el tamaño de grano de los sedimentos, sin embargo más del 10 % de las muestras analizadas presentan concentraciones de enriquecimiento de ambos elementos debido

a aportes antropogénicos, clasificándose sus valores máximos como moderadamente enriquecidos en base al valor del FE.

5. Conclusiones

Los resultados preliminares de los estudios realizados sobre muestras de los testigos tomados en las marismas del estuario del Río Nalón indican que la actividad minero-industrial desarrollada en la cuenca ha contribuido a un significativo enriquecimiento en las concentraciones de metales y metaloides en los sedimentos. De entre los elementos analizados, el As, Pb y Zn presentaron en un elevado número de muestras, concentraciones anómalas frente a fondo geoquímico local, siendo especialmente relevante en el caso del Pb, ya que en el 35% de las muestras totales analizadas en los diferentes testigos, se detectaron valores superiores a 5 veces el valor del fondo geoquímico local, llegando a ser el máximo detectado para este elemento más de 200 veces el valor de fondo. Los índices considerados para la evaluación del impacto y la valoración del nivel de contaminación mostraron que el As, Pb y Zn presentan concentraciones clasificadas como graves, lo que podría llegar a representar un potencial riesgo para el medio. Así mismo, en el caso del Pb en los testigos más cercanos al cauce, estos presentaron concentraciones clasificadas en base a los índices empleados como extremadamente graves y que muestran que este elemento puede ser considerado como el principal potencial contaminante de este ambiente marismal.

Agradecimientos

Este estudio ha sido financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad de España a través del proyecto METRAMER (REF: MINECO-13-CGL2013-44980-R) perteneciente a la convocatoria del Programa Estatal de I+D+i Orientada a los Retos de la Sociedad 2014.

Referencias

- Abraham, G., Parker, R., 2010. Assessment of heavy metal enrichment factors and the degree of contamination in marine sediments from Tamaki Estuary, Auckland, New Zealand. *Environ Monit Assess*, **136**: 227-238.
- Born, M., Wolf, E., 1999. *Principles of optics: electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light*. CUP Archive. 959.
- Çevik, F., Göksu, M., Z., L., Derici, O. B., Findik O., 2009. An assessment of metal pollution in surface sediments of Seyhan dam by using enrichment factor, geoaccumulation index and statistical analysis. *Environ Monit Asses*, **152**:309-317.
- Chen, C. W., Kao, C. M., Chen, C. F., Dong, C. D., 2007. Distribution and accumulation of heavy metals in the sediments of Kaohsiung Harbor, Taiwan. *Chemosphere*, **66**(8):1431-1440.
- Covelli, S., Fontolan, G., Faganeli, J., Ogrinc, N., 2006. Anthropogenic markers in the Holocene stratigraphic sequence of the Gulf of Trieste (northern Adriatic Sea). *Mar. Geol.*, **230**(1-2):29-5.
- Grant, A., Middleton, R., 1990. An assessment of metal contamination of sediments in the Humber Estuary, UK. *Estuar Coast Shelf Sci*, **31**: 71-85.
- Hu, B., Cuia, R., Li, J., Weia, H., Zhao, J., Bai, F., Song, W., Ding, X., 2013. Occurrence and distribution of heavy metals in surface sediments of the Changhua River Estuary and adjacent shelf (Hainan Island). *Mar. Pollut Bull*, **76**(1-2):400-405.
- Müller, G., 1979. Schwermetalle in den Sedimenten des Rheins-Veränderungen seit 1971. *Umschau*, **79**(24): 778-783.
- Norton, S. A., Bienert, R. W. J., Binford, M. W., Kahl, J. S., 1992. Stratigraphy of total metals in PIRLA sediment cores. *J. Paleolimn*, **7**: 191-214.
- Zhang, W., Feng, H., Chang, J., Qu, J., Xie, H., Yu, L., 2009. Heavy metal contamination in surface sediments of Yangtze River intertidal zone: an assessment from different indexes. *Environ. Pollut.*, **157**: 1533-1543.