

# METALES PESADOS EN LAS AGUAS Y SEDIMENTOS DE LOS ESTUARIOS DE LOS RÍOS GUADALQUIVIR Y BARBATE

F. Cabrera, R. Cordon, y P. Arambarri

Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla. (C.S.I.C.). Apartado 1052.41080 SEVILLA.

Palabras clave: heavy metals, waters, sediments, estuaries.

## ABSTRACT

### HEAVY METALS IN WATERS AND SEDIMENTS FROM THE ESTUARIES OF GUADALQUIVIR AND BARBATE RIVERS

Heavy metals contents of waters and sediments from the Guadalquivir and Barbate estuaries were compared.

No significant differences were found between either mean values of dissolved or suspended Fe, Cu, Mn, Zn, Pb and Ni from both estuaries, although the Guadalquivir estuary waters showed higher mean values for suspended metals. Nevertheless, none of the values were indicative of metal pollution of water.

Mean concentrations of Cu, Mn, Zn, Pb, Ni and Cd in sediments, were higher in those from the Guadalquivir estuary. Mean values of Cu and Pb concentrations and of the ratios Cu/Fe and Pb/Fe, exceeded the natural background values in the Guadalquivir mouth area. Also, speciation of metals in sediments showed that Cu, Mn and Zn availabilities were higher in the Guadalquivir estuary sediments.

## INTRODUCCIÓN

Desde hace años se conoce que los moluscos de la franja costera del Golfo de Cádiz comprendida entre la ría de Huelva y la Punta de Rota, en especial el ostión (*Crassostrea angulata*), presentan características organolépticas (v. gr.: color verde y sabor metálico) que los hacen no aptos para el consumo humano. Según Establier y Pascual (1974) y Establier (1978), en esta zona las concentraciones de Cu y Zn en *C. angulata* pueden llegar a ser respectivamente 7 y 3 veces mayores que en la franja costera comprendida entre la Punta de Rota y el Estrecho de Gibraltar.

Recientemente, Cabrera et al. (1987) y Cordon et al. (1988) estudiando el contenido de Fe, Cu, Mn y Zn en tres especies animales de los estuarios de los ríos Guadalquivir y Barbate situados en ambas zonas del Golfo de Cádiz, encontraron resultados muy similares: en el Guadalquivir las concentraciones medias de Cu y Zn en *C. angulata* fueron 5,2 y 2,2 veces mayores que en el Barbate. Asimismo, las concentraciones medias de Cu en hígado de lubina (*Dicentrarchus labrax*) y de Fe, Cu y Zn en hígado de lisa (*Mugil auratus*) procedentes del Guadalquivir, fueron significativamente más altas que las correspondientes del Barbate.

El origen de la contaminación metálica observada en las especies animales de la primera zona no está bien determinada, aunque *se cree* proviene de los ríos Tinto, Odiel y Guadalquivir. Sin embargo, los datos sobre metales pesados en aguas y sedimentos de la franja costera del Golfo de Cádiz son muy escasos, si se exceptúan algunos datos sobre concentración de Cu en agua (Establier, 1969), los trabajos de Tomas *et al.* (1983a, b) sobre metales en aguas y sedimentos de la ría de Huelva y los de Gómez Parra *et al.* (1984) y Establier *et al.* (1985) sobre sedimentos de la Bahía de Cádiz.

En el presente trabajo se comparan los contenidos de metales pesados en aguas y sedimentos de los estuarios de los ríos Guadalquivir y Barbate. El río Guadalquivir recibe importantes vertidos urbanos, mineros, agrícolas, etc. y desemboca en la zona en que previamente se encontró acumulación de metales pesados en varias especies animales. El Barbate en cambio, que desemboca en la zona en que los contenidos de metales pesados en diversas especies son normales, está únicamente afectado por vertidos agrícolas y urbanos de poca importancia.

## MATERIAL Y MÉTODOS

Las muestras de agua y sedimentos se tomaron en bajamar durante el otoño de 1983 y la primavera de 1984 en cuatro puntos de muestreo del estuario del Guadalquivir (G1, Salinas de San Carlos; G2, Muelle de Bonanza; G3, La Jara y G4 Corral de Montijo) (Fig. 1), y en cinco del Barbate (B1, Caño Boca Ancha; B2, Pozo Montano; B3, Playa Chica; B4, La Chanca y B5, Cañillo) (Fig. 2). Todos los puntos del Guadalquivir se encuentran sometidos al flujo y reflujo de las mareas. Los puntos B1, B2, B3 y B4 del Barbate están situados en el cauce principal del río y en general sometidos al régimen de mareas propio del estuario. En el B2, las aguas están fuertemente influenciadas por los aportes de agua dulce del colector de la Janda, mientras que en el B5, muy cercano a la desembocadura, las aguas son las más influenciadas por las aguas de mar.

Las muestras de agua se tomaron a unos 50 cm de profundidad en recipientes de plástico previa-

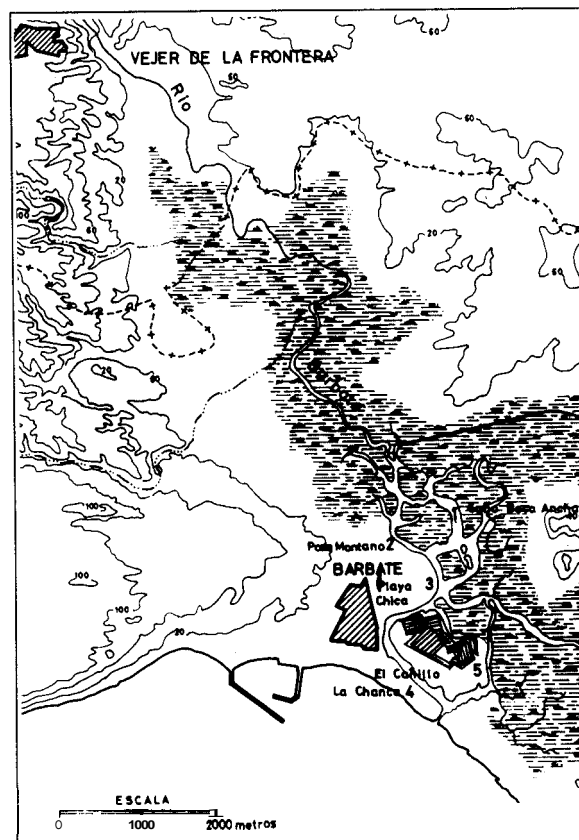


Figura 1.- Estuario del Barbate y puntos de muestreo. Barbate river estuary and sampling sites.

mente lavados con ácido diluido y se almacenaron a 4°C previa adición de cloroformo para inhibir el crecimiento microbiano.

A las aguas sin filtrar se les determinó el pH, conductividad eléctrica (CE) y material en suspensión.

En el agua filtrada se determinaron los sólidos totales disueltos y los aniones y cationes mayoritarios.

Los metales disueltos y en suspensión se determinaron por espectrofotometría de absorción atómica (EAA) en las aguas filtradas y filtros respectivamente, siguiendo la metodología de la U.S., EPA (1979) que entraña la concentración de la muestra con PDCA en cloroformo.

Las muestras de sedimentos se tomaron en la zona intermareal con tubos de PVC (6 cm), se congelaron a -12°C y se separaron de ellas dos fracciones (0-5 cm y 5-10 cm de profundidad). En

los puntos G-3 y G 4 no pudieron emplearse tubos de PVC por ser las muestras arenosas y tener escasa adherencia. En cada punto de muestreo se tomaron cada vez tres muestras separadas entre sí 1 m en dirección paralela al río.

El contenido en metales pesados en los sedimentos se determinó en muestras secadas a 60°C, molidas y tamizadas a 0,5 mm. Las muestras arenosas no se sometieron a molienda y tamizado. Las muestras se atacaron con HCl 3N a 120°C según el método descrito por Ritter et al., 1978. El análisis de metales pesados en las disoluciones resultantes se llevó a cabo por EAA.

El fraccionamiento (especiación) de los metales pesados de los sedimentos se llevó a cabo siguiendo el esquema de Tessier et al. (1979) consistente en cuatro extracciones sucesivas: 1ª extracción ( $F_V$ , fracción cambiante) con  $MgCl_2$  1M

pH 7 durante 1 h; 2ª extracción ( $F_{II}$ , fracción unida a los carbonatos) con NaOAc 1M pH 5, 5 h; 3ª extracción ( $F_{III}$ , fracción ligada a óxidos e hidróxidos de Fe y Mn) con  $NH_2OH.HCl$  0,04M al 25% (v/v) en HOAc glacial 6 h a 93°C; 4ª extracción ( $F_{IV}$ , fracción ligada a la materia orgánica y sulfuros) dos veces con  $H_2O_2$  al 30% pH 2 a 85°C 2 h y una con  $NH_4OAc$  3,2M al 20% en  $HNO_3$  conc. 30 min.

La diferencia entre el contenido total y la suma del contenido en las cuatro fracciones descritas, constituye la fracción residual  $F_R$ , formada principalmente por los metales que se encuentran formando parte de las estructuras cristalinas de minerales primarios y secundarios.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Aguas

En las Tablas I y II se recogen los valores de salinidad, metales disueltos y metales en suspensión de las aguas tomadas en ambos muestreos.

Los valores de salinidad reflejan claramente la incidencia del agua de mar en los distintos puntos de muestreo. En el estuario del Guadalquivir la salinidad de las aguas, en cada punto de toma de muestra, es muy similar en ambos muestreos y aumenta aguas abajo del río. En el estuario del Barbate los valores de salinidad son mucho más bajos en el primer muestreo que en el segundo, debido a que el río iba en avenida. También en el estuario del Barbate se observa que la salinidad aumenta a medida que los puntos de muestreo están más cercanos al mar.

En general, las concentraciones de metales disueltos y en suspensión decrecen al aumentar la salinidad. Este hecho es observable sobre todo a valores de salinidad menores del 18‰. Para valores superiores al 18‰ hay gran dispersión de los resultados y la tendencia a disminuir es menos clara. La disminución de las concentraciones de metales con la salinidad es explicable, entre otras razones, por la dilución, con agua de mar, de las aguas dulces de río, más ricas en metales disueltos y en materiales en suspensión (Liss, 1976).

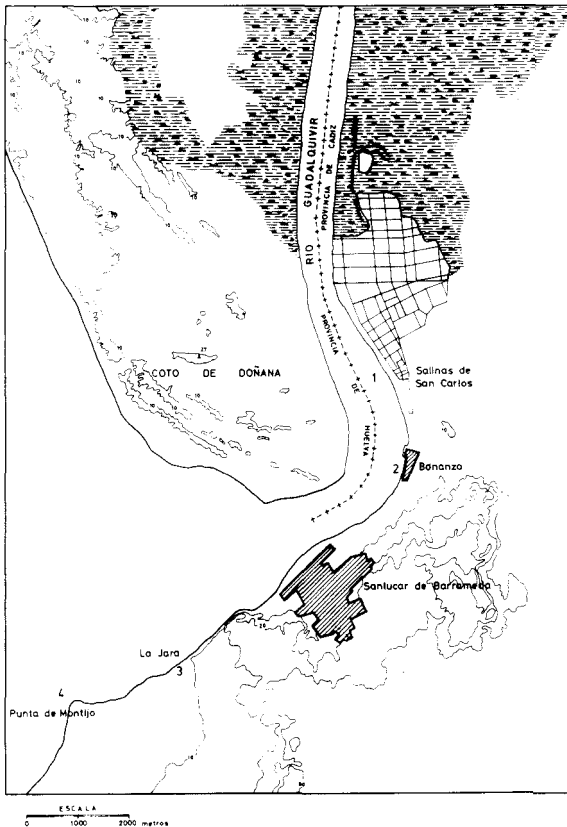


Figura 2.- Estuario del Guadalquivir y puntos de muestreo. Guadalquivir estuary and sampling sites.

Tabla I. Salinidad y concentraciones de metales pesados disueltos en las aguas.  
Salinity and dissolved heavy metals in the waters.

|                           |    | Salinidad<br>‰ | Fe  | Cu | Mn | Zn | Pb | Ni |
|---------------------------|----|----------------|-----|----|----|----|----|----|
| ESTUARIO DEL BARBATE      |    |                |     |    |    |    |    |    |
| 1er Muestreo              | B1 | 2,68           | 259 | 17 | 8  | 46 | 8  | 10 |
|                           | B2 | 0,41           | 444 | 18 | 7  | 48 | 21 | 24 |
|                           | B3 | 0,70           | 326 | 16 | 6  | 35 | 16 | 14 |
|                           | B4 | 1,62           | 218 | 10 | 4  | 36 | ND | ND |
|                           | B5 | 22,23          | 173 | 12 | 52 | 49 | 12 | 6  |
| 2º Muestreo               | B1 | 26,80          | 48  | 4  | 38 | 21 | 4  | 6  |
|                           | B2 | 20,50          | 38  | 3  | 43 | 12 | 2  | 5  |
|                           | B3 | 25,95          | 115 | 4  | 39 | 31 | 8  | 6  |
|                           | B4 | 29,32          | 47  | 3  | 26 | 28 | 2  | 5  |
|                           | B5 | 34,82          | 73  | 3  | 65 | 23 | 2  | 5  |
| ESTUARIO DEL GUADALQUIVIR |    |                |     |    |    |    |    |    |
| 1er Muestreo              | G1 | 21,34          | 134 | 11 | 15 | 30 | 13 | 15 |
|                           | G2 | 23,06          | 34  | 10 | 30 | 30 | 8  | 10 |
|                           | G3 | 32,37          | 250 | 12 | 12 | 30 | 5  | 10 |
|                           | G4 | 33,79          | 181 | 40 | 11 | 35 | 5  | 11 |
| 2º Muestreo               | G1 | 18,57          | 28  | 4  | 19 | 17 | 2  | 7  |
|                           | G2 | 23,53          | 26  | 4  | 8  | 10 | 2  | 7  |
|                           | G3 | 34,71          | 23  | 3  | 5  | 1  | 5  | 8  |
|                           | G4 | 35,13          | 35  | 3  | 5  | 23 | 10 | 7  |

ND = no detectado

La comparación de los resultados de metales pesados de ambos estuarios es difícil; entre otras causas, por los distintos intervalos de salinidad en que se encuentran las aguas. Comparando los resultados de ambos estuarios correspondientes a salinidades mayores del 18‰, que es el 77% de los casos, se observa (Tabla III) que los valores medios de Fe, Zn y Pb disueltos, son muy similares en ambos estuarios; los de Cu y Ni son mayores en el del Guadalquivir; y los de Mn son mayores en el del Barbate. Por otra parte, los valores medios de metales en suspensión (Tabla IV) son más altos en el estuario del Guadalquivir que en el del Barbate. Todas estas diferencias observadas no son significativas estadísticamente dada la dispersión de los resultados. Sin embargo, merece mención el hecho de que en el Guadalquivir se han observado puntualmente los valores más

Tabla II. Salinidad y concentraciones de metales pesados en suspensión en las aguas.  
Salinity and suspended heavy metals in the waters.

|                           |    | Salinidad<br>‰ | Fe<br>mg/l | Cu  | Mn  | Zn<br>µg/l | Pb  | Ni  |
|---------------------------|----|----------------|------------|-----|-----|------------|-----|-----|
| ESTUARIO DEL BARBATE      |    |                |            |     |     |            |     |     |
| 1er Muestreo              | B1 | 2,68           | 5,63       | 11  | 98  | 48         | 32  | 21  |
|                           | B2 | 0,41           | 36,25      | 62  | 687 | 125        | 63  | 90  |
|                           | B3 | 0,70           | 43,50      | 71  | 873 | 160        | 86  | 95  |
|                           | B4 | 1,62           | 11,11      | 53  | 194 | 70         | 38  | 33  |
|                           | B5 | 22,23          | 2,92       | 26  | 114 | 40         | 44  | 24  |
| 2º Muestreo               | B1 | 26,80          | 1,68       | 23  | 55  | 40         | 8   | 18  |
|                           | B2 | 20,50          | 2,76       | 23  | 100 | 43         | 5   | 20  |
|                           | B3 | 25,95          | 1,76       | 18  | 62  | 43         | 7   | 17  |
|                           | B4 | 29,32          | 1,53       | 27  | 50  | 32         | 8   | 20  |
|                           | B5 | 34,82          | 0,44       | 11  | 32  | 22         | 6   | 8   |
| ESTUARIO DEL GUADALQUIVIR |    |                |            |     |     |            |     |     |
| 1er Muestreo              | G1 | 21,34          | 1,29       | 13  | 85  | 100        | 15  | 16  |
|                           | G2 | 23,06          | 0,71       | 6   | 20  | 19         | 8   | 18  |
|                           | G3 | 32,37          | 0,87       | 6   | 46  | 12         | 8   | 13  |
|                           | G4 | 33,79          | 0,22       | 2   | 14  | 55         | 6   | ND  |
| 2º Muestreo               | G1 | 18,54          | 36,00      | 80  | 700 | 215        | 87  | 70  |
|                           | G2 | 23,52          | 48,65      | 113 | 870 | 325        | 112 | 100 |
|                           | G3 | 34,71          | 1,40       | 9   | 34  | 16         | 16  | 7   |
|                           | G4 | 35,13          | 0,72       | 7   | 14  | 20         | 11  | 6   |

ND = no detectado

altos, tanto de metales disueltos como en suspensión, en muestras comprendidas en el mismo intervalo de salinidad.

## SEDIMENTOS

Todas las muestras de sedimentos procedentes del estuario del Barbate presentaban textura arcillosa y coloración negra, como corresponde a sedimentos sometidos a procesos de reducción, a excepción de las tomadas en el punto B4, que presentaba textura arenosa.

Las muestras de sedimentos tomadas en el estuario del Guadalquivir en los puntos G1 y G2, tenían también textura arcillosa y coloración negra, diferenciándose de las tomadas en los puntos G3 y G4, compuestas fundamentalmente por arena.

Tabla III. Concentraciones de metales pesados disueltos en las aguas con salinidad > 18‰ de los estuarios de los ríos Barbate y Guadalquivir. (Valores medios,  $\bar{X}$ , mínimos, Mín., máximos, Máx. y desviaciones típicas, S).

Disolved heavy metal concentrations in the waters of salinities over 18‰ of the Barbate and Guadalquivir estuaries.

| Salinidad<br>‰       | Fe    | Cu  | Mn | Zn<br>µg/l | Pb | Ni |
|----------------------|-------|-----|----|------------|----|----|
| BARBATE (n = 6)      |       |     |    |            |    |    |
| $\bar{X}$            | 26,60 | 82  | 5  | 44         | 27 | 5  |
| Mín.                 | 20,50 | 38  | 3  | 26         | 12 | 2  |
| Máx.                 | 34,82 | 173 | 12 | 65         | 49 | 12 |
| S                    | 5,13  | 52  | 4  | 13         | 12 | 4  |
| GUADALQUIVIR (n = 8) |       |     |    |            |    |    |
| $\bar{X}$            | 27,81 | 89  | 11 | 13         | 23 | 6  |
| Mín.                 | 18,57 | 23  | 3  | 5          | 10 | 2  |
| Máx.                 | 34,82 | 250 | 40 | 30         | 35 | 13 |
| S                    | 5,13  | 89  | 12 | 8          | 10 | 4  |

Los valores más bajos de concentraciones de metales pesados correspondieron a las muestras de textura arenosa y arenas (puntos B4, G3 y G4). Entre el resto de los puntos de muestreo de cada estuario, no se observaron grandes diferencias en el contenido de metales, razón por la que se han calculado en cada estuario los valores medios de las concentraciones de metales pesados en cada capa (0-5, 5-10 cm) de sedimento no arenoso (Tabla V).

Aplicando el criterio "t" de Student se ha encontrado que las diferencias entre las concentraciones medias de cada metal en cada capa no son significativas.

Comparando los resultados del estuario del Barbate y del Guadalquivir, se observa que en la capa de 0-5 cm las concentraciones medias de Cu, Mn, Zn, Pb, Ni y Cd son mayores en el estuario del Guadalquivir, mientras que la de Fe es algo mayor en los del Barbate. Estas diferencias son significativas estadísticamente para el Cu ( $P < 0,001$ ), Mn ( $P < 0,01$ ), Zn ( $P < 0,01$ ), Pb ( $P < 0,001$ ) y Cd ( $P < 0,001$ ), pero no para el Fe y el Ni.

Tabla IV. Concentraciones de metales pesados en suspensión en las aguas con salinidad > 18‰ de los estuarios de los ríos Barbate y Guadalquivir. (Valores medios,  $\bar{X}$ , mínimos, Mín., máximos, Máx. y desviaciones típicas, S).

Suspended heavy metal concentrations in the water of salinities over 18‰ of the Barbate and Guadalquivir estuaries.

| Salinidad<br>‰       | Fe    | Cu    | Mn  | Zn<br>µg/l | Pb  | Ni |
|----------------------|-------|-------|-----|------------|-----|----|
| BARBATE (n = 6)      |       |       |     |            |     |    |
| $\bar{X}$            | 26,60 | 1,85  | 21  | 69         | 37  | 13 |
| Mín.                 | 20,50 | 0,44  | 11  | 32         | 22  | 5  |
| Máx.                 | 34,82 | 2,92  | 27  | 114        | 43  | 44 |
| S                    | 5,13  | 0,91  | 6   | 31         | 8   | 15 |
| GUADALQUIVIR (n = 8) |       |       |     |            |     |    |
| $\bar{X}$            | 27,81 | 11,24 | 30  | 223        | 96  | 33 |
| Mín.                 | 18,51 | 0,22  | 6   | 14         | 12  | 8  |
| Máx.                 | 35,13 | 48,65 | 113 | 870        | 325 | 87 |
| S                    | 6,82  | 19,49 | 42  | 351        | 115 | 42 |

En la capa de 5-10 cm las concentraciones medias de todos los metales estudiados son superiores en los sedimentos del estuario del Guadalquivir, siendo las diferencias observadas significativas para el Cu ( $P < 0,001$ ), Mn ( $P < 0,01$ ), Zn ( $P < 0,1$ ), Pb ( $P < 0,001$ ) y Cd ( $P < 0,01$ ).

No existen criterios claros que permitan establecer la contaminación por metales pesados de un sedimento, porque la composición de los sedimentos puede ser muy variada, dependiendo de la roca madre, de la granulometría, del contenido en materia orgánica, etc.

Un criterio muy usado es el de la comparación de los valores en los sedimentos estudiados con los valores normales ("background") de los sedimentos no contaminados de la zona.

Se dispone de los resultados de metales pesados en dos sondeos (hasta 100 m de profundidad) efectuados en el Coto Doñana, en puntos muy cercanos a la desembocadura del Guadalquivir (Tabla VI), que podrían servir como valores "background" de la zona. Comparando estos valores con los obtenidos en el presente estudio,

Tabla V. Valores medios ( $\bar{X}$ ) y desviaciones típicas (S) de metales pesados de los sedimentos no arenosos de los estuarios del Barbate y del Guadalquivir.

Mean values ( $\bar{X}$ ) and standard deviations (S) of heavy metals in non sandy sediments of Barbate and Guadalquivir estuaries.

| Profundidad               | Fe %      | Cu   | Mn   | Zn $\mu\text{g/l}$ | Pb    | Ni   | Cd   |
|---------------------------|-----------|------|------|--------------------|-------|------|------|
| ESTUARIO DEL BARBATE      |           |      |      |                    |       |      |      |
| 0-5 cm                    | $\bar{X}$ | 2,79 | 35,9 | 294,1              | 82,0  | 32,6 | 35,4 |
| (n=8)                     | S         | 0,91 | 9,5  | 50,9               | 23,3  | 4,0  | 12,7 |
| 5-10 cm                   | $\bar{X}$ | 2,67 | 33,6 | 268,1              | 79,8  | 32,6 | 31,8 |
| (n=5)                     | S         | 0,80 | 7,8  | 26,6               | 29,9  | 5,4  | 9,7  |
| ESTUARIO DEL GUADALQUIVIR |           |      |      |                    |       |      |      |
| 0-5 cm                    | $\bar{X}$ | 2,71 | 61,7 | 468,2              | 122,8 | 63,4 | 39,8 |
| (n=4)                     | S         | 0,19 | 8,1  | 90,7               | 13,8  | 1,4  | 3,7  |
| 5-10 cm                   | $\bar{X}$ | 2,74 | 65,1 | 483,5              | 129,6 | 66,9 | 39,3 |
| (n=3)                     | S         | 0,14 | 3,8  | 92,0               | 15,2  | 5,3  | 2,3  |

se observa que solamente los valores medios de Cu y Pb de los sedimentos del Guadalquivir superan a los valores "background".

Otro criterio que suele usarse en combinación con el anterior, es la comparación de las razones 'metal traza/Fe', por ser el Fe un metal de naturaleza conservativa que existe en los sedimentos en altas concentraciones y es afectado mínimamente por influencias antropogénicas (White y Tittlebaum, 1985). En la tabla VI puede observarse que de nuevo los valores de Cu/Fe y Pb/Fe son casi dos veces mayores que los valores correspondientes en los sedimentos de Doñana considerados como "background". Según White y Tittlebaum (1985) los sedimentos con valores de las razones 'metal traza/Fe' doble al "background" pueden clasificarse como contaminados.

Boyer (1984) da unos valores representativos según los cuales las concentraciones medias de Cu y Pb en los sedimentos del Guadalquivir son indicativos de altos niveles de contaminación ( $> 50 \mu\text{g Cu/g}$ ;  $> 60 \mu\text{g Pb/g}$ ), mientras que el valor medio de Zn corresponde al nivel intermedio (90-200 g

Zn/g). En el estuario del Barbate la concentración media de Cu en sedimentos está dentro del intervalo de contaminación intermedia ( $25-50 \mu\text{g Cu/g}$ ), y las de Pb y Zn son indicativas de bajos niveles de contaminación ( $< 40 \mu\text{g Pb/g}$ ;  $< 90 \mu\text{g Zn/g}$ ). En ambos estuarios las concentraciones medias de Ni y Cd caen dentro de los intervalos indicativos de niveles intermedios de contaminación ( $20-50 \mu\text{g Ni/g}$ ;  $0,3-6 \mu\text{g Cd/g}$ ).

Sin embargo, la generalidad de las concentraciones medias de metales encontradas en los sedimentos de los dos estuarios son del mismo orden que las correspondientes a sedimentos poco contaminados (estuarios del Saint Laurent, y Ems, Caños de la bahía de Cádiz, parte baja del río Guadiamar), estando muy por debajo de la de los sedimentos altamente contaminados (ríos Agrio y parte alta del Guadiamar, estuarios del Rin y Mosa, ría de Huelva) (Tabla VIII).

Las muestras de sedimentos superficiales (0-5 cm) se sometieron a extracciones sucesivas con diferentes reactivos, para determinar la distribución de los metales en cuatro fracciones de origen no-detritico (Tessier et al., 1979).

Tabla VI. Concentraciones medias ( $\bar{X}$ ) y desviaciones típicas (S) de metales pesados en los sedimentos de dos sondeos profundos (hasta 100 m) efectuados en Doñana.

Mean concentrations ( $\bar{X}$ ) and standard deviations (S) of heavy metals in deep sediments (up to 100 m) of Doñana.

|                    | Sondeo 1  |      | Sondeo 2  |      |
|--------------------|-----------|------|-----------|------|
|                    | $\bar{X}$ | S    | $\bar{X}$ | S    |
| Fe %               | 2,36      | 0,71 | 2,59      | 0,66 |
| Cu $\mu\text{g/g}$ | 29,6      | 10,2 | 29,7      | 7,2  |
| Mn $\mu\text{g/g}$ | 478       | 29   | 661       | 277  |
| Zn $\mu\text{g/g}$ | 148       | 123  | 113       | 80   |
| Pb $\mu\text{g/g}$ | 30,5      | 12,5 | 29,3      | 15,0 |
| Ni $\mu\text{g/g}$ | 36,0      | 11,6 | 50,7      | 14,5 |

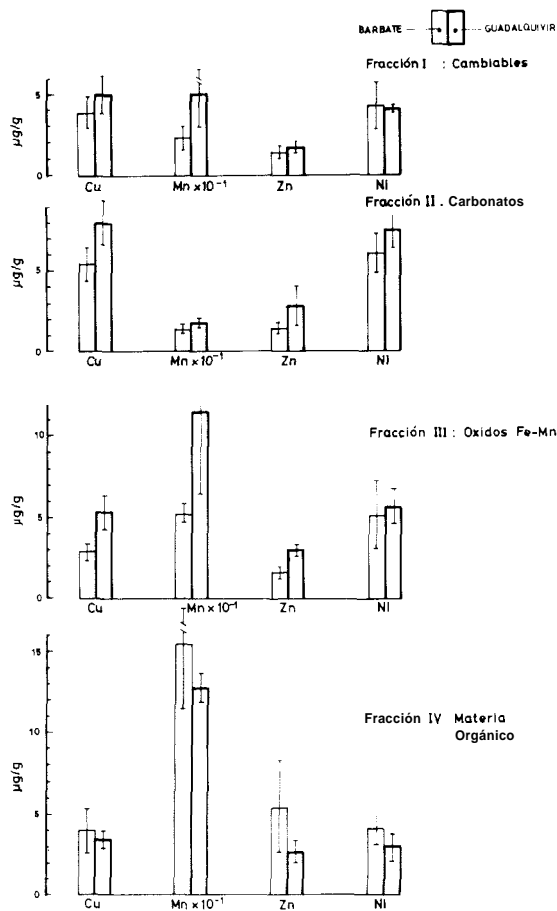


Figura 3.- Comparación de las concentraciones medias de Cu, Mn, Zn y Ni asociado a cuatro fracciones químicas de origen detrítico de los sedimentos no-arenosos (0-5 cm) de los estuarios del Barbate y del Guadalquivir.

Comparison of mean concentrations of Cu, Mn, Zn and Ni associated with four non-detrital chemical fractions of non-sandy sediments (0-5 cm) from the Barbate and Guadalquivir estuaries.

De los resultados (Fig. 3) se deduce que cada elemento muestra un patrón de distribución particular entre las cuatro fracciones no detríticas estudiadas. Además, para todos los metales estudiados, a excepción del Cu, los patrones de distribución son iguales en los sedimentos de ambos estuarios.

El patrón de distribución del Cu en los sedimentos del Barbate ( $F_{III} < F_I < F_{IV} < F_{II} < F_R$ ) es, como se ha dicho, ligeramente diferente que en el Guadalquivir ( $F_{IV} < F_I < F_{III} < F_{II} < F_R$ ). En ambos casos, el Cu ligado a los carbonatos,  $F_{II}$  es la

Tabla VII. Razones 'metal traza/Fe' en los sedimentos de Doñana, del estuario del Barbate y del estuario del Guadalquivir.

Ratios "metal/Fe" in sediments of Doñana and Barbate and Guadalquivir estuaries.

|              | Profund. | Cu/Fe<br>$\times 10^3$ | Mn/Fe<br>$\times 10^3$ | Zn/Fe<br>$\times 10^3$ | Pb/Fe<br>$\times 10^3$ | Ni/Fe<br>$\times 10^3$ |
|--------------|----------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| Sondeo 1     | 0-100 m  | 1,3                    | 20,4                   | 6,7                    | 1,3                    | 1,5                    |
| Doñana       |          |                        |                        |                        |                        |                        |
| Sondeo 2     | 0-100 m  | 1,2                    | 27,2                   | 4,8                    | 1,6                    | 1,9                    |
| Doñana       |          |                        |                        |                        |                        |                        |
| Esúuario'    | 0-5 cm   | 1,3                    | 10,5                   | 2,9                    | 1,2                    | 1,3                    |
| Barbate      | 5-10 cm  | 1,3                    | 10,0                   | 3,0                    | 1,2                    | 1,2                    |
| Estuario'    | 0-5 cm   | 2,3                    | 17,3                   | 4,5                    | 2,3                    | 1,5                    |
| Guadalquivir | 5-10 cm  | 2,4                    | 17,7                   | 4,7                    | 2,4                    | 1,4                    |

'Datos publicados

fracción más importante. Sin embargo, la segunda en importancia en los sedimentos del Barbate es el Cu ligado a la materia orgánica y sulfuros,  $F_{IV}$ , mientras que en los del Guadalquivir es el Cu ligado a los óxidos e hidróxidos de Fe y Mn,  $F_I$ .

El patrón de distribución del Mn,  $F_{IV} < F_I < F_{II} < F_{III} < F_R$ , muestra, al igual que el correspondiente al Ni,  $F_{IV} < F_I < F_{III} < F_{II} < F_R$ , que la fracción más importante es la de metal ligado a los carbonatos,  $F_{III}$ , y la menos la de metal ligado a la materia orgánica,  $F_{IV}$ .

Según el patrón de distribución encontrado para el Zn, ( $F_I < F_{IV} < F_{II} < F_{III} < F_R$ ), la mayor parte del Zn en el material no detrítico, se encuentra ligado a los óxidos e hidróxidos de Fe y Mn,  $F_I$ .

La figura 3 muestra además que los valores medios de todos los metales estudiados, a excepción del Ni, en las  $F_I$ ,  $F_{II}$  y  $F_{III}$  son mayores en los sedimentos procedentes del estuario del Guadalquivir. En cambio, los valores medios de todos los metales en la  $F_{IV}$  son mayores en los sedimentos del Barbate. Las diferencias observadas tan sólo significativas en la  $F_I$  para el Mn ( $p > 0,01$ ), en la  $F_I$  para el Cu ( $P > 0,01$ ), Mn ( $P > 0,05$ ) y Zn ( $P > 0,05$ ), y en la  $F_{IV}$  también para estos tres mismos elementos ( $P > 0,001$ ;  $P > 0,01$  y  $P > 0,001$  respectivamente).

Tabla VIII. Concentraciones de metales pesados en sedimentos de varias procedencias. Heavy metals concentrations in sediments of different localities.

|  | Fe<br>%      | Cu         | Mn          | Zn         | Pb        | Ni       | Cd        |   |
|--|--------------|------------|-------------|------------|-----------|----------|-----------|---|
|  |              |            |             | µg/g       |           |          |           |   |
| Estuario Barbate (España)                              | 2,79         | 35,9       | 294,1       | 82,0       | 32,6      | 35,4     | 1,15      | Este trabajo                                  |
| Estuario Guadalquivir (España)                         | 2,71         | 61,7       | 468,2       | 122,8      | 63,4      | 39,8     | 1,95      | Este trabajo                                  |
| Estuario Saint Laurent (Canadá)                        | -            | 31,1       | -           | 121        | 25,4      | 23,0     | -         | Couillard (1982)                              |
| Estuario Ems (Alemania)                                | -            | 31,5       | -           | 253        | 63,0      | 28,7     | 1,07      | Salomons y Mook (1977)                        |
| Estuario Rin (Holanda)                                 | -            | 294        | -           | 2420       | 533       | 54       | 14        | Salomons y Mook                               |
| Estuario Moca (Holanda)                                | -            | 160        | -           | 1516       | 382       | 44       | 28        | Salomons y Mook                               |
| Ría de Huelva (río Odiel,<br>Huelva, España)           | -            | 1829       | 139         | 2749       | 864       | -        | 6,73      | Tomas y col. (1983)                           |
| Caños bahía Cádiz (España)                             | 3,42         | 36,9       | 341,9       | 271,9      | 62,7      | -        | 1,66      | Gómez Parra y col. (1984)                     |
| Río Guadiamar (no contaminado<br>(España) (contaminado | 3,03<br>4,19 | 10<br>3650 | 283<br>1169 | 50<br>3400 | 28<br>280 | 20<br>55 | -<br>12,0 | Soldevilla y col. (1983)<br>Soldevilla y col. |
| Río Agrio (España)                                     | 12/13        | 1100       | 420         | 4300       | 1966      | 32,5     | 19,7      | Soldevilla y col.                             |

\* Valores en sedimentos no arenosos (0-5 cm).

Teniendo en cuenta que los metales de las cuatro fracciones no detríticas de los sedimentos se encuentran sujetos a intercambios con las aguas mediante procesos redox, adsorción-desorción, etc. (Förstner & Wittman, 1983), parece deducirse de los resultados anteriores que la disponibilidad potencial de Cu, Mn y Zn en los sedimentos del Guadalquivir es superior que en los del Barbate.

## AGRADECIMIENTOS

Al Plan de Explotación Marisquera y Cultivos Marinos de la Región Suratlántica (P.E.M.A.R.E.S., Cádiz), por su gran colaboración en la toma de muestras.

A la Dra. E. Díaz por su ayuda en las determinaciones analíticas.

## BIBLIOGRAFÍA

- BOYER, H. A. (1984): Trace elements in the water, sediments and fish of upper Mississippi river. Twin Cities Metropolitan Area. En: *Contamination in the Upper Mississippi River*. Proceeding Annual Meeting of Mississippi River Research Consortium, 15th 1982. (Ed. J. G. Wiener, R. V. Anderson y D. R. McConville). Butterworth, Boston.
- CABRERA, F.; SOLDEVILLA, M.; CORDÓN, R. y ARAMBARRI, P. de (1987): Heavy metal pollution in the Guadiamar river and the Guadalquivir estuary (South West Spain). *Chemosphere* 16: 463-468.
- CORDÓN, R.; CABRERA, F.; DÍAZ, E. y ARAMBARRI, P. (1987): Contenido en metales pesados en *Crassostrea angulata*, *Dicentrarchus labrax* y *Mugil auratus* de los estuarios de los ríos Guadalquivir y Barbate. *Limnetica* (en prensa).



- COUILLARD, D. (1982): Géologie et géochimie du flueve, de l'estuaire et du golfe Saint-Laurent (Canada). *Can. J. Earth Sci.* **19**: 1492-1506.
- ESTABLIER, R. (1969): Estudio del contenido en cobre del agua de mar y ostiones (*Crassostrea angulata*) de las costas de Cádiz. *Invest. Pesq.* **33**: 335-343.
- ESTABLIER, R. (1978): Contenido en Hg, Cu y Zn en molusco de diferentes zonas del Golfo de Cádiz y Estrecho de Gibraltar durante el período 1976-1977. *Inf. Técn. Inst. Inv. Pesq.* **54**: 1-19.
- ESTABLIER, R.; GÓMEZ PARRA, A. y BLASCO, J. (1985): Superficial accumulation of heavy metals in near shore marine sediments: an objective index of environmental pollution. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **35**: 348-353.
- ESTABLIER, R. y PASCUAL, E. (1974): Estudios de cobre, hierro, manganeso y cinc en ostiones (*Crassostrea angulata*) del Golfo de Cádiz. *Inv. Pesq.* **38**: 371-384.
- FÖRSTNER, V. y WITTMAN, G. T. W. (1983): *Metal Pollution in the aquatic environment*. 2ª ed. Springer-Verlag, Berlín.
- GÓMEZ PARRA, A.; ESTABLIER, R. y BLASCO, J. (1984): Distribución de metales pesados en sedimentos superficiales de los caños de alimentación de esteros de la bahía de Cádiz. *Inf. Técn. Inst. Invest. Pesq.* **120**: 3-21.
- LISS, P. S. (1976): Conservative and non-conservative behaviour of dissolved constituents during estuarine mixing. En: *Estuarine Chemistry* (Ed. J.D. Burton y P. S. Liss). Academic Press, Londres.
- RITTER, C. J.; BERMAN, S. C.; COThERN, C. R. y ZAMIEROWSKI, E. E. (1978): Comparison of sample preparation techniques for atomic absorption analysis of sewage sludge and soil. *At. Absorpt. Newl.* **17**: 70-72.
- SALOMONS, W. y MOOK, W. G. (1977): Trace metal concentrations in estuarine sediments: mobilization, mixing or precipitation. *Neth. J. Sea Res.* **11**: 119-129.
- SOLDEVILLA, M.; DÍAZ, E.; CABRERA, F. y ARAMBARRI, P. de (1983): Relaciones agua-sedimento-vegetación en un río minero (río Guadiamar). Actas 5ª Congreso Nacional de Química. Química y Tecnología del Agua. Vol. 3. *Ciencia del agua y el agua como recurso natural*. 607-615.
- TESSIER, A.; CAMPBELL, P. G. C. y BISSON, M. (1979): Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* **51**: 844-851.
- TOMAS, X.; OBIOLS, J. y PEIRÓ, L. (1983a): La contaminación por metales pesados en sedimentos de la ría de Huelva. Análisis de resultados. *Afinidad* **40**: 413-420.
- TOMAS, X.; OBIOLS, J.; PEIRÓ, L. y RIBERA, L. (1983b): La contaminación por metales pesados en aguas de la ría de Huelva. Análisis de resultados. *Afinidad* **40**: 305-309.
- U.S. Environmental Protection Agency (1979): *Methods for chemical analysis of water and wastes*. Environmental Monitoring and Support Laboratory. Office of Research and Development. Cincinnati.
- WHITE, K. D. y TITTLEBAUM, M. E. (1985): Metal distribution and contamination in sediments. *J. Environ. Engng.* **111**: 161-175.