

Metales pesados en el estuario del Guadalquivir

Heavy metals at the Guadalquivir estuary

E. García-Luque
I. Sáenz
I. Riba
T.A. DelValls
J.M. Forja
A. Gómez-Parra*

Departamento de Química Física
Facultad de Ciencias del Mar
Universidad de Cádiz
Polígono Río San Pedro s/n
11510 Puerto Real, Cádiz, Spain
*E-mail: abelardo.gomez@uca.es

Recibido en noviembre de 2001; aceptado en diciembre de 2002

Resumen

Se han realizado una serie de muestreos en el estuario del Guadalquivir entre mayo y diciembre de 1998 para caracterizar el comportamiento de ciertos metales pesados (Zn, Cd, Pb y Cu). Los cuatro presentaron un comportamiento no conservativo, con coeficientes de distribución (K_d) comprendidos entre 10^2 y 10^4 . Se han calculado las pérdidas en la fase disuelta y se ha realizado la especiación de los mismos. Se ha caracterizado la concentración de metales asociados con las distintas fracciones geoquímicas del sedimento, encontrándose distintas distribuciones para cada metal, dependiendo de su origen asociado al lodo tóxico de Aznalcóllar (Zn, Cd) o no (Pb y Cu). En general, se aprecia un enriquecimiento en metales pesados (Zn y Cd) en el estuario (debido al accidente de Aznalcóllar), determinado en sus concentraciones en las fracciones más biodisponibles del sedimento.

Palabras clave: metales pesados, estuario del Guadalquivir, especiación de metales, coeficientes de partición, sedimento.

Abstract

Temporal surveys at the Guadalquivir estuary were carried out between May and December 1998 to assess the behaviour of four heavy metals (Zn, Cd, Pb and Cu). These metals presented a non-conservative behaviour, with K_d ranging between 10^2 and 10^4 . Losses related to the dissolved phase have been quantified, as well as their metal speciation. The concentration of heavy metals associated with different geochemical fractions in sediments was also determined. Each metal showed a different distribution depending on whether its origin was associated (Zn and Cd) or not (Pb and Cu) to the toxic mud from Aznalcóllar. In general, heavy metal (Zn and Cd) enrichment was found in the estuary (due to the Aznalcóllar mining spill), determined in their concentrations in the most bioavailable fractions of the sediment.

Key words: heavy metals, Guadalquivir estuary, metal speciation, partitioning coefficient, sediment.

Introducción

El Río Guadalquivir constituye el sistema fluvial más importante del sur de España. El estuario del Guadalquivir está situado en el suroeste de la Península Ibérica, entre las provincias de Sevilla, Huelva y Cádiz, con una longitud total de 108 km. En dicho estuario confluyen una gran variedad de usos antropogénicos del territorio (pesca, cultivo de arroz, acuicultura, turismo ecológico), además de constituir una importante vía de comunicación fluvial.

En abril de 1998 se produjo la rotura de la presa de residuos mineros de la empresa Bolidem-Apirsa en Aznalcóllar,

Introduction

The Guadalquivir River is the most important fluvial system in southern Spain. The Guadalquivir estuary, of 108 km total length, is located in the southwestern part of the Iberian Peninsula, off the provinces of Sevilla, Huelva and Cádiz. Apart from providing the region with an important means of communication, this estuary is used for many commercial activities (fishing, rice cultivation, aquaculture, ecological tourism).

In April 1998, the reservoir containing mining residues of the Bolidem-Apirsa company at Aznalcóllar ruptured,

liberándose alrededor de 5×10^6 m³ de agua y lodos tóxicos, con altas concentraciones en metales pesados. Gran parte de los mismos accedieron al estuario del Guadalquivir a través de su principal afluente, el Río Guadamar, y del Brazo de la Torre (una canalización del tramo final del Guadamar) (fig. 1). El accidente ocurrió junto al Parque Nacional de Doñana, la marisma europea de mayor extensión, considerada reserva de la biosfera y patrimonio de la humanidad.

El objetivo del presente trabajo consiste en evaluar las concentraciones actuales de cuatro metales pesados (Zn, Cd, Pb y Cu) en el estuario del Guadalquivir, analizando cuál podría ser el origen más probable de los mismos, además de determinar su especiación a lo largo del gradiente de salinidad hallado en dicho estuario. Por otro lado, también se ha caracterizado la concentración de metales asociados con las distintas fracciones geoquímicas del sedimento en varias estaciones a lo largo del mismo estuario. Por último, se han estimado los coeficientes de partición entre agua y material particulado de los metales estudiados en varias estaciones del Guadalquivir y del Brazo de la Torre.

Material y métodos

Desde un punto de vista fisiográfico, el Río Guadalquivir se caracteriza por presentar una batimetría prácticamente constante, con una profundidad media en bajamar escorada en torno a los 5 m. El tramo final del estuario ha sido fuertemente alterado por la actividad humana, que ha eliminado los meandros y ha hecho que su anchura sea uniforme (aproximadamente 400 m). Por tanto, el estuario está sometido a un fuerte régimen hidrodinámico que hace que sus aguas presenten una elevada turbidez. En la figura 1 se señalan las estaciones fijadas para los distintos muestreos que se llevaron a cabo entre mayo y diciembre de 1998.

Las muestras para el análisis de agua se tomaron con botellas Ruttner (Hidrobios, Kiel). Su contenido se transfirió inmediatamente a frascos de polietileno de 5 L de capacidad. Ambos recipientes fueron lavados siguiendo el procedimiento descrito por Baeyens *et al.* (1998).

De forma previa a la determinación de la concentración de metales, las muestras se filtraron a través de filtros de membrana de 0.40 µm (Millipore HTP047). El agua filtrada se acidificó con HCl calidad Suprapur (Merck), hasta un pH comprendido entre 2 y 3. Posteriormente el filtrado se utilizó para los análisis de metales pesados disueltos, tras la digestión con radiación UV. Las concentraciones de Zn, Cd, Pb y Cu disueltos se determinaron por voltamperometría de redisolución anódica (procesador Metrohm VA 646 con Stand VA 647). La determinación de la cantidad de sólidos en suspensión se realizó por filtración y posterior secado de los filtros (Millipore AP40-047-05), y los sólidos volátiles, por calcinación a 550°C.

La salinidad de las muestras se ha medido por medio de un salinómetro de inducción (Beckman, RS-10). El pH se determinó en la escala NBS, y el contenido en carbono orgánico y la clorinidad por medio de valoraciones potenciométricas

releasing around 5×10^6 m³ of water and toxic mud, with high concentrations of heavy metals. A large part of these effluents reached the Guadalquivir estuary through its main tributary, the Guadamar River, and the Brazo de la Torre (a channelization of the last part of the Guadamar) (fig. 1). The accident occurred near the Doñana National Park, the largest European marshland, declared world heritage site and biosphere reserve.

This study aims to evaluate the present concentrations of four heavy metals (Zn, Cd, Pb and Cu) in the Guadalquivir estuary and to determine their most probable origin, as well as their speciation along the salinity gradient found in this estuary. The concentration of metals associated with different geochemical fractions in sediments at several stations throughout the estuary is also determined. Finally, the water/suspended solids partitioning coefficients of the metals studied at several stations along the Guadalquivir and Brazo de la Torre have been estimated.

Material and methods

From a physiographic point of view, the Guadalquivir River presents an almost constant bathymetry, with a mean depth at low tide of about 5 m. The final part of the estuary has been greatly altered by man; the river bends have been eliminated and the width has been made uniform (approximately 400 m). Therefore, the estuary is exposed to a strong hydrodynamic regime that causes high water turbidity. The location of the stations sampled between May and December 1998 is shown in figure 1.

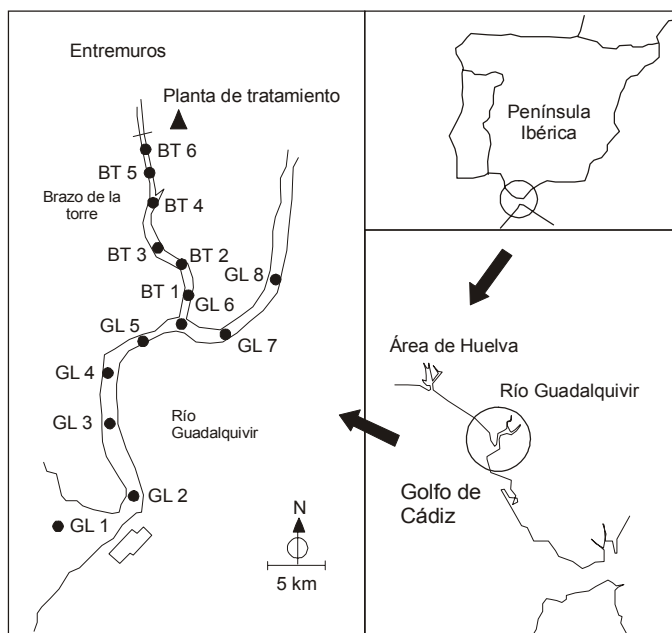


Figura 1. Localización geográfica de los ríos Guadalquivir y Guadamar (incluyendo el Brazo de la Torre) en la que se reseñan las distintas estaciones de muestreo.

Figure 1. Map of the Guadalquivir and Guadamar rivers (including Brazo de la Torre) showing the location of the sampling stations.

(Metrohm, 670). La concentración de sulfato se ha obtenido mediante gravimetría (Grasshoff *et al.*, 1983).

Las muestras de sedimento superficial se han tomado mediante una draga Van Veen con una superficie efectiva de muestreo de 0.024 m². Las muestras de sedimento de mayor profundidad (30–40 cm) se obtuvieron a partir de testigos de PVC de 60 mm de diámetro interno, recogidos por buzos. Las muestras se transportaron verticalmente y se congelaron en la misma posición.

Las muestras de sedimento se secaron a 110°C durante 24 h y posteriormente se molidieron en un molino de bolas de óxido de zirconio (FRITSCH) durante 15 min y se tamizaron a través de un tamiz de 63 µm. Para la determinación de las concentraciones totales de metales en sedimentos, se realizó una disolución total de las muestras de sedimento siguiendo el procedimiento descrito por Loring y Rantala (1992). A su vez, estas muestras fueron sometidas al proceso de extracción secuencial basado en una modificación del procedimiento propuesto por Tessier *et al.* (1979). La modificación introducida consiste en la determinación de la fracción residual tal como fue descrita por Loring y Rantala (1992). El contenido en carbono orgánico de los sedimentos se determinó mediante una oxidación química (El Rayis, 1985).

La determinación de metales pesados asociados con el material particulado se realizó después de liofilizar los filtros durante 4 h en un liofilizador Heto CT 60e y someterlos a un proceso de digestión total siguiendo el procedimiento descrito por Loring y Rantala (1992).

La determinación de la concentración de metales (Zn, Pb, Cd, y Cu) en el sedimento, material particulado, así como en los extractos de las diferentes fracciones de la extracción secuencial, se realizó también mediante voltamperometría de redisolución anódica.

Resultados y discusión

Metales disueltos

En la tabla 1 se presenta la caracterización hidroquímica del agua del Río Guadalquivir, del Río Guadamar (fig. 1), del agua tóxica procedente de la balsa minera y del agua de la zona estuárica del Guadalquivir.

Cabe destacar los elevados valores de pH y carbono inorgánico tanto en el agua del Río Guadalquivir como en la del Guadamar. De hecho, el Guadalquivir presenta un comportamiento atípico con respecto al sistema del carbono. Así, las concentraciones de carbonato y bicarbonato son incluso superiores a las registradas en agua de mar costera, donde ambas especies son consideradas como mayoritarias. Por otro lado, las concentraciones de nitrato y silicato en ambos ríos también son elevadas.

En lo que respecta a la concentración de metales pesados, se observa que en el Río Guadalquivir es donde se registran los valores más bajos. Exceptuando la concentración de metales en el agua tóxica, es en el Guadamar donde se han encontrado los

The water samples were collected with Ruttner bottles (Hidrobios, Kiel). The contents were immediately transferred to 5-L polyethylene flasks. Both vessels were washed following the procedure described by Baeyens *et al.* (1998).

Prior to the determination of the metal concentrations, the samples were passed through 0.40-µm membrane filters (Millipore HTP047). The filtered water was acidified with HCl (Merck Suprapur), until obtaining a pH between 2 and 3. The filtrate was then used to analyze the dissolved heavy metals, after digestion with UV radiation. The concentrations of dissolved Zn, Cd, Pb and Cu were determined by anodic stripping voltammetry (Metrohm 646 VA processor with VA 647 stand). The amount of suspended solids was determined by filtration and subsequent drying of the filters (Millipore AP40-047-05); the volatile solids were determined by calcination at 550°C.

An induction salinometer (Beckman RS-10) was used to measure the salinity of the samples and the NBS scale was used to determine the pH. Organic carbon content and chlorinity were determined by potentiometric valorations (Metrohm 670). The concentration of sulphate was obtained by gravimetry (Grasshoff *et al.*, 1983).

The surface sediment samples were taken with a Van Veen grab with an effective sampling surface of 0.024 m². The deep sediment samples (30–40 cm) were obtained using PVC pipes of 60-mm internal diameter, taken by divers. The samples were transported vertically and frozen in the same position.

The sediment samples were dried at 110°C for 24 h, and then ground in a zirconium oxide ball mill (Fritsch) for 15 min and sieved through a 63-µm mesh. To determine the total metal concentrations in the sediments, a total dissolution of the samples was done following the procedure described by Loring and Rantala (1992). These samples were also exposed to a sequential extraction procedure, based on a modification of that proposed by Tessier *et al.* (1979), which consists of the determination of the residual fraction as described by Loring and Rantala (1992). The organic carbon content of the sediments was determined by chemical oxidation (El Rayis, 1985).

The heavy metals associated with the particulate matter were determined after the filters were lyophilized for 4 h in a Heto CT 60e cooling trap and put through a total digestion process, following the procedure described by Loring and Rantala (1992).

The determination of the concentration of metals (Zn, Pb, Cd and Cu) in the sediment, particulate matter and the extracts of the different fractions of the sequential extraction was also carried out through anodic stripping voltammetry.

Results and discussion

Dissolved metals

Table 1 presents the hydrochemical characterization of the water from the Guadalquivir River, from the Guadamar River

Tabla 1. Salinidad, pH, concentración de carbono inorgánico (CID), metales, nutrientes y sólidos en suspensión (SS) en el agua del Río Guadalquivir, del Río Guadamar, del agua del estuario del Guadalquivir y del agua tóxica procedente de Aznalcóllar. Excepto para esta última, los valores reseñados son el promedio de los valores obtenidos en los muestreos realizados en dichas zonas entre mayo y diciembre de 1998.

Table 1. Salinity, pH, concentration of inorganic carbon (CID), metals, nutrients and suspended solids (SS) in the water from the Guadalquivir and Guadamar rivers, the water from the Guadalquivir estuary and the toxic water from Aznalcóllar. Except for the last, the values are the averages of the values obtained in the surveys conducted between May and December 1998.

	Guadalquivir	Guadamar	Estuario	Agua tóxica
Salinidad	0.59	4.45	23.28	6.45
pH (NBS)	8.5	8.3	8.1	7.7
CID (mM)	3.12	4.20	2.89	1.62
Zn (µM)	0.319	3.26	0.822	457.98
Cd (µM)	1.06×10^{-3}	0.058	6.6×10^{-3}	0.846
Pb (µM)	0.027	0.287	0.031	1.216
Cu (µM)	0.057	0.168	0.107	1.454
NO ₃ ⁻ (µM)	391.5	182.9	8.6	1.7
NO ₂ ⁻ (µM)	0.9	1.0	1.9	1.2
NH ₄ (µM)	1.5	3.9	8.1	20.7
PO ₄ ³⁻ (µM)	4.7	3.8	2.2	0.7
SiO ₂ (µM)	102.9	115.7	65.1	118.2
SS (mg L ⁻¹)	90.7	155.6	78.6	852.3

valores más elevados. Por otro lado, en el estuario del Guadalquivir (considerando la zona comprendida entre la confluencia de Guadalquivir y Guadamar y la desembocadura del Guadalquivir) se registran valores intermedios entre estos dos ríos. Esto hace pensar que, probablemente, un elevado porcentaje del total de metales pesados registrados en el estuario se deba al aporte de los mismos procedente del Guadamar.

Atendiendo al índice Zn/Cd (tabla 2), el valor del mismo en el estuario está más próximo al registrado en el Río Guadamar que en el Guadalquivir. Por otro lado, sucede lo contrario en el caso del índice Zn/Cu: el valor del mismo en el estuario está más próximo al encontrado en el Río Guadalquivir que en el Guadamar. Por tanto, podría decirse que el Zn registrado en el estuario del Guadalquivir provendría de la mina de Aznalcóllar a través del Guadamar, mientras que parece que el accidente no ha afectado a los niveles de Cu en el estuario.

La figura 2 muestra las concentraciones medias de Zn, Cd, Pb y Cu obtenidas en los muestreos de las seis estaciones localizadas entre la confluencia de los ríos Guadalquivir y Guadamar y la desembocadura del estuario del Guadalquivir. En todos los casos, las variaciones de las concentraciones se sitúan por debajo de la línea de dilución teórica, denotando una elevada reactividad química principalmente a salinidades

(fig. 1), from the Aznalcóllar mine and from the Guadalquivir estuary.

The pH and inorganic carbon values are high for the water from both the Guadalquivir and Guadamar rivers. In fact, the Guadalquivir presents an atypical behaviour in relation to the carbon system. The carbonate and bicarbonate concentrations are even higher than those recorded for coastal seawater, in which both are considered to be in the majority. On the other hand, the nitrate and silicate concentrations for both rivers are also high.

Regarding the heavy metals, the lowest values recorded were those from the Guadalquivir River. Except for the concentration of metals in the toxic water, the highest values were found in the Guadamar River. The intermediate values were recorded in the Guadalquivir estuary (considering the area comprised between the confluence of the Guadalquivir and Guadamar rivers and the mouth of the Guadalquivir). It can be assumed that a high percentage of the heavy metals recorded in the estuary were transported by the Guadamar.

According to the Zn/Cd index (table 2), the value recorded for the estuary is closer to the one recorded for the Guadamar River than to the one for the Guadalquivir. However, the opposite occurs in the case of the Zn/Cu index, where the value for the estuary resembles the one obtained for the Guadalquivir River rather than the one for the Guadamar. Thus, the Zn recorded at the estuary probably originated at the Aznalcóllar mine and was transported by the Guadamar, whereas the accident does not seem to have affected the Cu levels in the estuary.

Figure 2 shows the mean concentrations of Zn, Cd, Pb and Cu found in the samples from the six stations located between the confluence of the two rivers and the mouth of the estuary. In all cases, the concentration variations are below the theoretical dilution line, indicating high chemical reactivity, mainly at low salinities. The non-conservative behaviour of these four metals has also been described for other estuaries (e.g., Van den Berg, 1991; Windom *et al.*, 1991; Benoit *et al.*, 1994) and, in general, is related to the adsorption processes on the organic and inorganic suspended particulate matter (e.g., Wood *et al.*, 1995).

Though the behaviour of these four metals is non-conservative, the decrease in their concentration with salinity is described by the following exponential equation:

$$C = a \cdot e^{-b \cdot S} + c \cdot e^{-d \cdot S}$$

Tabla 2. Índices Zn/Cd y Zn/Cu calculados en el Río Guadamar y en el Río y estuario del Guadalquivir.

Table 2. Zn/Cd and Zn/Cu indices determined for the Guadamar River and for the Guadalquivir River and estuary.

	Guadalquivir	Guadamar	Estuario
Índice Zn/Cd	300.94	56.21	124.54
Índice Zn/Cu	5.60	19.40	7.68

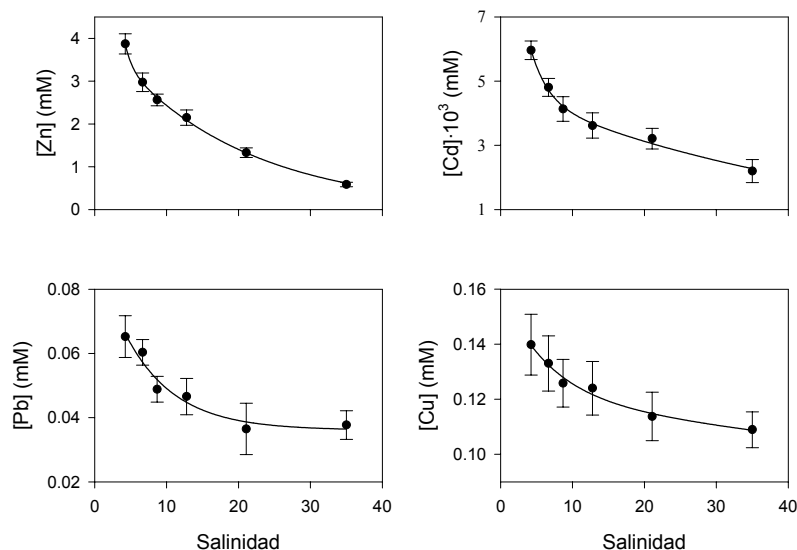


Figura 2. Variación de las concentraciones de Zn, Cd, Pb y Cu en la fase disuelta a lo largo del gradiente de salinidad registrado en el estuario del Guadalquivir. Las curvas representan los valores medios obtenidos en los distintos muestreos realizados en dicho estuario entre mayo y diciembre de 1998.

Figure 2. Variation in the concentrations of Zn, Cd, Pb and Cu in dissolved phase along the salinity gradient of the Guadalquivir estuary. Curves show the mean values obtained during surveys between May and December 1998.

bajas. El comportamiento no conservativo de estos cuatro metales también ha sido descrito en otros estuarios (e.g., Van den Berg, 1991; Windom *et al.*, 1991; Benoit *et al.*, 1994) y, en general, está relacionado con los procesos de adsorción sobre la materia particulada en suspensión de origen orgánico e inorgánico (e.g., Wood *et al.*, 1995).

Aunque el comportamiento de estos cuatro metales es no conservativo, el decrecimiento de la concentración de los mismos con la salinidad viene descrito por la ecuación exponencial siguiente:

$$C = a \cdot e^{-b \cdot S} + c \cdot e^{-d \cdot S}$$

donde C es la concentración del metal, S es la salinidad y a , b , c y d son los parámetros de ajuste para cada metal.

En la tabla 3 se muestran los valores para los parámetros de ajuste, así como los coeficientes de correlación obtenidos para los cuatro metales pesados.

La expresión de la concentración en función de la salinidad permite calcular las pérdidas de metal en la fase disuelta entre la confluencia de los ríos Guadalquivir y Guadamar y la desembocadura del estuario del Guadalquivir. El flujo de una sustancia a través de una sección determinada del estuario puede expresarse como:

$$F = Q (C - S dC/dS)$$

donde Q es el caudal del río, C es la concentración de metal en fase disuelta y S es la salinidad. Por tanto, las pérdidas dependen de la salinidad y se obtienen por diferencia entre el flujo de metal en la confluencia de los ríos Guadalquivir y Guadamar y

where C is the metal concentration; S , the salinity; and a , b , c and d , the fitted parameters for each metal.

The values for the fitted parameters and the correlation coefficients obtained for the four metals are given in table 3.

The concentration formula in terms of salinity can be used to calculate the losses of metal in the dissolved phase between the confluence of the Guadalquivir and Guadamar rivers and the mouth of the Guadalquivir estuary. The flow of a substance through a determined section of the estuary can be expressed as:

$$F = Q (C - S dC/dS)$$

where Q is the river flow; C , the concentration of metal in the dissolved phase; and S , the salinity. Thus, the losses depend on the salinity and are obtained by the difference between the

Tabla 3. Parámetros de ajuste (a , b , c y d) y coeficientes de regresión calculados para la expresión de la variación de la concentración de Zn, Cd, Pb y Cu con la salinidad en el estuario del Guadalquivir.

Table 3. Fitted parameters (a , b , c and d) and regression coefficients calculated for the heavy metal (Zn, Cd, Pb and Cu) concentrations versus salinity values at the Guadalquivir estuary.

	a	b	c	d	r^2
Zn	42.0905	1.027	4.2026	0.0548	0.999
Cd	0.0096	0.4205	0.0048	0.0212	0.997
Pb	0.0559	0.1460	0.0361	0.0	0.982
Cu	0.0390	0.1518	0.1207	0.0030	0.956

el flujo de metal en la desembocadura del estuario del Guadalquivir:

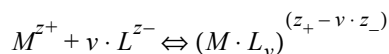
$$\text{Pérdidas} = F_{\text{río}} - F_{\text{mar}}$$

De esta forma, se han cuantificado las pérdidas de metales disueltos con respecto a la concentración total de metal disuelto en el Río Guadalquivir entre las secciones antes citadas. Las pérdidas de metales desde la fase disuelta han sido de 74.29% para el Zn, 74.75% para el Cd, 55.02% para el Pb y 21.46% para el Cu.

Especiación de metales disueltos

Se ha establecido la especiación de Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} y Cu^{2+} (con CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , Cl^- y OH^- como ligandos) a lo largo del gradiente de salinidad estudiado, de acuerdo con el modelo propuesto por Turner *et al.* (1981).

Para la formación de un complejo del tipo



la constante de estabilidad se formula como

$$\beta_i^* = \frac{[M \cdot L_i]^{(z+ - v \cdot z_-)}}{[M^{z+}] \cdot [L_i]^v}$$

Para la estimación de las diferentes constantes de estabilidad se ha aplicado la expresión propuesta por Turner *et al.* (1981), que está basada en la ecuación extendida de Debye-Hückel:

$$\log \beta_i^* = \log \beta_i^0 + \frac{A \cdot \Delta z^2 \cdot I^{1/2}}{(1 + B \cdot I^{1/2})} + C \cdot I + D \cdot I^2$$

donde β_i^* es la constante de estabilidad para una fuerza iónica i ; β_i^0 es la constante de estabilidad en agua pura; A depende de la temperatura (0.511 para 25°C); y B , C y D son parámetros de ajuste.

Así, en la figura 3 se muestra la especiación frente al gradiente de salinidad para los cuatro metales pesados estudiados.

En la zona fluvial del estuario existe un porcentaje elevado de $\Sigma\text{Zn}(\text{CO}_3)$ (en torno al 60%), que cambia progresivamente a Zn^{2+} (ión libre) y a $\Sigma\text{Zn}(\text{Cl})$ con el aumento de salinidad (en torno al 38% cada especie). En el caso del estuario del Guadalquivir, la concentración de carbonato es inusualmente alta en la zona fluvial del mismo (diez veces superior que la concentración empleada por Turner *et al.*, 1981). Debido a esto, el patrón de especiación de Zn difiere del obtenido por dichos autores.

La especiación de Cd presenta una tendencia muy clara: a salinidad baja, existen cantidades significativas (en torno al

metal flow at the confluence of the two rivers and the metal flow at the mouth of the estuary:

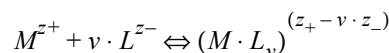
$$\text{Losses} = F_{\text{river}} - F_{\text{sea}}$$

The dissolved metal losses have been quantified relative to the total dissolved metal concentration in the Guadalquivir River between the previously mentioned sections. Metal losses were 74.29% for Zn, 74.75% for Cd, 55.02% for Pb and 21.46% for Cu.

Speciation of dissolved metals

The speciation of Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} and Cu^{2+} (with CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , Cl^- and OH^- as ligands) was established along the salinity gradient studied, according to the model proposed by Turner *et al.* (1981).

For the formation of a compound of the type



the stability constant is expressed as

$$\beta_i^* = \frac{[M \cdot L_i]^{(z+ - v \cdot z_-)}}{[M^{z+}] \cdot [L_i]^v}$$

To estimate the different stability constants, the expression proposed by Turner *et al.* (1981) was applied, which is based on the Debye-Hückel extended equation:

$$\log \beta_i^* = \log \beta_i^0 + \frac{A \cdot \Delta z^2 \cdot I^{1/2}}{(1 + B \cdot I^{1/2})} + C \cdot I + D \cdot I^2$$

where β_i^* is the stability constant for an ionic strength i ; β_i^0 is the stability constant in pure water; A depends on the temperature (0.511 for 25°C); and B , C and D are the fitted parameters.

Figure 3 shows the speciation along the salinity gradient for the four heavy metals studied.

In the fluvial zone of the estuary there is a high percentage of $\Sigma\text{Zn}(\text{CO}_3)$ (about 60%), which progressively changes to Zn^{2+} (free ion) and to $\Sigma\text{Zn}(\text{Cl})$ with increased salinity (about 38% each). In the case of the Guadalquivir estuary, the carbonate concentration is unusually high in the fluvial part (ten times higher than the concentration found by Turner *et al.*, 1981); thus, the Zn speciation pattern differs to that reported by these authors.

The Cd speciation presents a clear trend: significant amounts (from 25% to 30%) of Cd^{2+} , $\Sigma\text{Cd}(\text{CO}_3)$ and $\Sigma\text{Cd}(\text{Cl})$ at low salinity. These percentages decrease as salinity increases, except that of $\Sigma\text{Cd}(\text{Cl})$, which is the most abundant chemical species at a salinity of about 35 (97%).

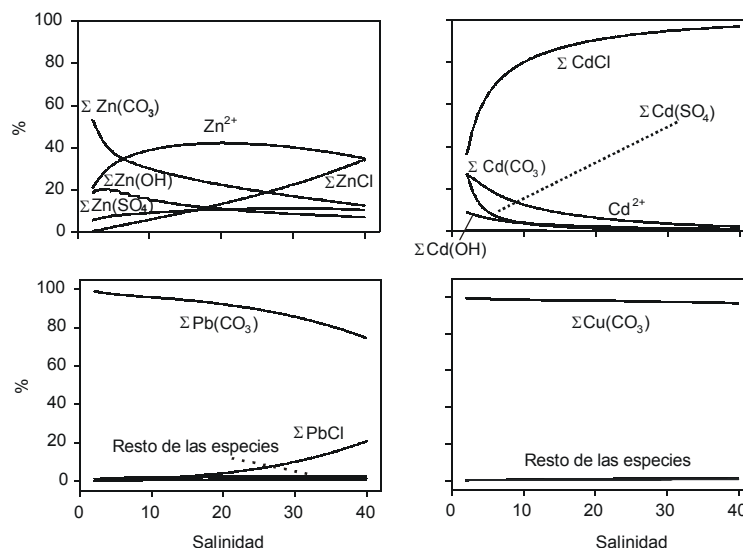


Figura 3. Especiación (en porcentaje) de Zn, Cd, Pb y Cu frente al gradiente de salinidad en uno de los muestreos realizados en el estuario del Guadalquivir. Cada curva representa la suma de las concentraciones de las distintas especies formadas por un mismo ligando.

Figure 3. Zn, Cd, Pb and Cu speciation (in percentages) along the salinity gradient from one of the Guadalquivir surveys. Each curve shows all the chemical species formed by the same ligand.

25–30%) de Cd^{2+} , $\Sigma\text{Cd}(\text{CO}_3)$ y $\Sigma\text{Cd}(\text{Cl})$. Con el incremento de salinidad, estos porcentajes decrecen, excepto el de $\Sigma\text{Cd}(\text{Cl})$ que permanece como especie mayoritaria a una salinidad en torno a 35 (97%).

En la zona más fluvial del estuario, casi el 100% de Pb aparece como $\Sigma\text{Pb}(\text{CO}_3)$. Con el incremento de salinidad, este porcentaje decrece hasta el 80%, apareciendo una cantidad importante de $\Sigma\text{Pb}(\text{Cl})$ (en torno al 20%). Este patrón de especiación es similar al descrito para el Pb por Turner *et al.* (1981).

Invariablemente, a lo largo de todo el gradiente de salinidad, $\Sigma\text{Cu}(\text{CO}_3)$ constituye la especie dominante (98%) sin cambio alguno. Turner *et al.* (1981) describen una especiación similar para este metal, si bien el porcentaje inicial de $\Sigma\text{Cu}(\text{CO}_3)$ en la zona fluvial es menor que en el río Guadalquivir debido a la elevada concentración de carbonato encontrada en este río.

Coefficientes de partición (K_D) agua-sólidos en suspensión

El comportamiento de contaminantes en sistemas acuáticos depende de manera crítica de su distribución entre la fase disuelta y la sólida. La afinidad relativa de los metales por la fase sólida y disuelta se puede evaluar a partir de su coeficiente de partición entre ambas fases (Chiffoleau *et al.*, 1994; O'Reilly-Wiese *et al.*, 1997) que viene dado por la expresión:

$$K_D = C_p / C_w$$

donde C_p es la concentración del metal en el material particulado y C_w es la concentración del metal en la fase

disuelta. En la zona más fluvial del estuario, casi el 100% de Pb ocurre como $\Sigma\text{Pb}(\text{CO}_3)$. As the salinity increases, this percentage decreases to 80% and an important amount of $\Sigma\text{Pb}(\text{Cl})$ (about 20%) appears. This speciation pattern is similar to that described for Pb by Turner *et al.* (1981).

The most predominant chemical species (98%) throughout the salinity gradient is $\Sigma\text{Cu}(\text{CO}_3)$. Turner *et al.* (1981) report a similar speciation for this metal, although the initial percentage of $\Sigma\text{Cu}(\text{CO}_3)$ in the fluvial zone is lower than in the Guadalquivir River due to the high concentration of carbonate found in this river.

Water/suspended solids partitioning coefficients (K_D)

The behaviour of pollutants in aquatic systems depends significantly on their distribution in the particulate and dissolved phases. The relative affinity of the metals for the particulate and dissolved phase can be evaluated using the partitioning coefficient between both phases (Chiffoleau *et al.*, 1994; O'Reilly-Wiese *et al.*, 1997), which is given by the following expression:

$$K_D = C_p / C_w$$

where C_p is the concentration of metal in the particulate matter and C_w is the concentration of metal in the dissolved phase. This parameter is of great importance when determining the biogeochemical flows and evaluating the environmental impact on estuarine and coastal waters (Van der Kooij *et al.*, 1991; Wood *et al.*, 1995). In estuarine systems, where the component flows are modified by pronounced biogeochemical

acuosa. Este parámetro posee una gran importancia a la hora de determinar los flujos biogeoquímicos y de elaborar evaluaciones de impacto ambiental en aguas estuáricas y costeras (Van der Kooij *et al.*, 1991; Wood *et al.*, 1995). En sistemas estuáricos, donde los flujos de constituyentes se modifican por una pronunciada reactividad biogeoquímica, y donde se producen importantes entradas de contaminantes de origen antropogénico, este parámetro adquiere particular relevancia.

En la tabla 4 se muestran los logaritmos de los coeficientes de partición de Zn, Cd, Pb y Cu del sedimento y del material particulado de las estaciones GL2, GL6 y BT3 (fig. 1), en septiembre de 1998. Los valores de K_D para el Zn, Cd, Pb y Cu estuvieron comprendidos entre 10^2 y 10^4 , concordantes con los obtenidos por otros autores en estudios realizados en otros sistemas estuáricos (e.g., Benoit *et al.*, 1994; Wood *et al.*, 1995) y que denotan una clara afinidad de estos metales por la fase sólida. Puede apreciarse que existen notables diferencias entre los K_D de sedimento y de material particulado en las distintas estaciones, pudiendo establecerse tres zonas claramente diferenciadas. En la estación GL2, cercana a la desembocadura, los coeficientes de partición del material particulado son superiores a los del sedimento, debido probablemente al descenso del régimen hidrodinámico, que favorece la existencia de partículas de tamaño más fino, con una mayor capacidad de adsorción. En el Brazo de la Torre, los K_D del sedimento son superiores a los del material particulado, lo cual puede deberse a su proximidad al punto donde se produjo el accidente minero de Aznalcóllar, y a la existencia de unas condiciones hidrodinámicas más fuertes que favorecen la resuspensión de material particulado de gran tamaño y con menor capacidad de adsorción. En la estación GL6, situada en la confluencia del Brazo de la Torre y del estuario del Guadalquivir, se produce un comportamiento intermedio entre estos dos. Parece ser, por tanto, que las diferencias entre los coeficientes de partición del material particulado y del sedimento están determinadas por las diferencias entre los regímenes hidrodinámicos en cada una de

reactivity and where there is a significant input of contaminants of anthropogenic origin, this parameter is particularly relevant.

Table 4 gives the logarithms of the partitioning coefficients of Zn, Cd, Pb and Cu for sediment and particulate matter at stations GL2, GL6 and BT3 (fig. 1), in September 1998. The K_D values for Zn, Cd, Pb and Cu ranged between 10^2 and 10^4 , concordant with those obtained by other authors for other estuarine systems (e.g., Benoit *et al.*, 1994; Wood *et al.*, 1995), and indicate a clear affinity of these metals for the solid phase. Significant differences can be observed between the sediment and particulate matter partitioning coefficients at the stations and it is possible to establish three clearly different zones. At station GL2, near the mouth, the partitioning coefficients of the particulate matter are higher than those of the sediment, probably due to the lessening of the hydrodynamic regime that favours the existence of finer particles, with greater adsorption capacity. At Brazo de la Torre, the partitioning coefficients of the sediment are higher than those of the particulate matter, which can be due to its proximity to where the Aznalcóllar mining spill occurred and to the stronger hydrodynamic conditions that favour the resuspension of large particulate matter, with less adsorption capacity. Station GL6, located at the confluence of the Guadalquivir estuary and Brazo de la Torre, presents an intermediate behaviour relative to the other two. It seems, therefore, that the differences between the partitioning coefficients of the particulate matter and the sediment are determined by the different hydrodynamic conditions in each zone and the proximity to the point of discharge. The ratios between the metal concentrations in the sediment and particulate matter are also given in table 4. These ratios increase progressively from station GL2 to station BT3. In the case of Cu, the ratios at all stations are lower to the unit, indicating a greater affinity for particulate matter than for sediment. This is because of the higher organic content of the particulate matter (volatile solids between 5% and 15% of the total solids)

Tabla 4. Valores de $\log K_D$ de Zn, Cd, Pb y Cu para sedimentos y material particulado de las estaciones GL2, GL6 y BT3 en septiembre de 1998. Se indican también (con asterisco) los cocientes entre la concentración de metales en el sedimento y en el material particulado.

Table 4. Values of $\log K_D$ of Zn, Cd, Pb and Cu for sediments and suspended particulate matter at stations GL2, GL6 and BT3 in September 1998. The ratios between sediment metal concentration and particulate matter metal concentration are also shown (*).

Estación		Zn	Cd	Pb	Cu
GL2	Sedimento	2.940	3.013	3.448	2.983
	Material particulado	3.350	4.349	3.420	3.673
	Cociente*	0.39	0.046	1.06	0.20
GL6	Sedimento	2.992	3.519	3.004	3.081
	Material particulado	2.629	3.803	2.807	3.371
	Cociente*	2.3	0.52	1.6	0.51
BT3	Sedimento	3.275	3.276	3.491	3.694
	Material particulado	2.689	2.532	3.035	3.759
	Cociente*	3.9	5.5	2.9	0.86

las zonas y la proximidad al punto de vertido. En la tabla 4, se presentan también los cocientes entre las concentraciones de metales en el sedimento y el material particulado. Puede apreciarse que estos cocientes aumentan progresivamente desde la estación GL2 hasta la BT3. En este sentido, cabría destacar el caso del Cu, cuyos cocientes en todas las estaciones son inferiores a la unidad, indicando su mayor afinidad por el material particulado que por el sedimento. Esto se debe al mayor contenido orgánico del material particulado (sólidos volátiles entre 5% y 15% de los sólidos totales) en relación con el de los sedimentos (entre el 0.2% y 1.3%). La afinidad del Cu por la materia orgánica ya ha sido descrita en numerosas ocasiones (e.g., Elbaz-Poulichet, 1994; Tang *et al.*, 2001).

Los valores de $\log K_D$ han aumentado considerablemente desde 1998 hasta la actualidad, hasta valores de 5.052 para el Zn, 3.999 para el Cd, 5.213 para el Pb y 4.536 para el Cu, como consecuencia de la fuerte disminución de la concentración de metales en fase disuelta.

Metales en sedimentos

En la figura 4 se muestra la especiación de los metales Cd, Zn, Pb y Cu asociada a los sedimentos superficiales y profundos de las estaciones GL2 (40 cm) y GL6 (30 cm). Ambas estaciones se encuentran localizadas en el estuario del Río Guadalquivir, una en su desembocadura (GL2) y, la otra (GL6), en su confluencia con el Río Guadiana (fig. 1).

Las tendencias generales que se observan en la distribución de estos metales para las diversas profundidades es diferente para cada metal. Así, en los sedimentos superficiales de la estación GL2 y GL6, el Zn aparece ligado principalmente a la fracción de oxihidróxidos de Fe y Mn. Se puede observar una disminución en la asociación de este metal a las diferentes fracciones geoquímicas en los sedimentos profundos, excepto en la fracción residual donde se aprecia un aumento de este metal con la profundidad. Se observa, por tanto, que los sedimentos superficiales de la estación GL6 tienen una menor concentración de Zn asociado a la fracción residual que en profundidad e informa de un enriquecimiento de este metal en los sedimentos superficiales con respecto a los profundos. El Cd en general se asocia a las fracciones más móviles (F1 a F4) en ambas estaciones e incluso para sedimentos profundos. Sin embargo, en la estación GL6 aparecen mayores concentraciones de este metal en los sedimentos superficiales.

En la estación GL2 el Pb al igual que el Cd tiene afinidad por asociarse a los carbonatos, aunque en el caso del Pb, los oxihidróxidos de Fe y Mn también desempeñan un papel importante en la especiación de este metal. El Cu aparece ligado fundamentalmente a la fracción residual, siendo su asociación a esta fracción mayor en sedimentos profundos que en superficiales en la estación GL2 y menor en los sedimentos profundos en la estación GL6.

En general se puede observar que los metales pesados Zn y Cd están más asociados a las fracciones más reactivas del

relative to that of the sediments (between 0.2% and 1.3%). The affinity of Cu for organic matter has been reported many times (e.g., Elbaz-Poulichet, 1994; Tang *et al.*, 2001). The values of $\log K_D$ have increased considerably since 1998, to 5.052 for Zn, 3.999 for Cd, 5.213 for Pb and 4.536 for Cu, as a result of the strong decrease in the concentration of metals in dissolved phase.

Metals in sediments

Figure 4 shows the speciation of Cd, Zn, Pb and Cu associated with the surface and deep sediments at stations GL2 (40 cm) and GL6 (30 cm). Both stations are located in the Guadalquivir River estuary, at its mouth (GL2) and at its confluence with the Guadiana River (GL6) (fig. 1).

Each metal presents a different trend in its distribution at the various depths. In the surface sediments at stations GL2 and GL6, Zn seems to be mainly related to the oxyhydroxide fraction of Fe and Mn. There is a decrease in the association of this metal with the different geochemical fractions in the deep sediments, except in the residual fraction where an increase is observed in this metal with depth. Therefore, the surface sediments of station GL6 have a lower concentration of Zn associated with the residual fraction than the deeper sediments, indicating an enrichment of this metal in the surface sediments relative to the deep ones. In general, Cd seems to be associated with the more mobile fractions (F1 to F4) at both stations and with deep sediments; however, higher concentrations of this metal occur in the surface sediments of station GL6.

At station GL2, both Pb and Cd associate with the carbonates, even though in the case of Pb, the Fe and Mn oxyhydroxides also play an important role in the speciation of this metal. Copper is mainly related to the residual fraction; this association is greater in deep sediments than in surface sediments at station GL2 and lesser in the deep sediments of station GL6.

In general, the heavy metals Zn and Cd present a greater association with the more reactive fractions of the sediment, whereas Cu and Pb show greater affinity for the residual fraction. The concentration of Pb and Cu associated with the five geochemical fractions is higher in the deep sediments than in the surface sediments. However, the concentration of Zn and Cd associated with the five fractions is higher in the surface sediments than in the deep sediments.

The different behaviour presented by Zn and Cd, on the one hand, and Pb and Cu, on the other, with respect to their association with the geochemical fractions of the sediment, is due to the recent enrichment as a result of the Aznalcóllar mining spill and coincides with other studies carried out in the area (Riba *et al.*, 2002a, b, c).

Conclusions

The main results obtained in this study of the impact of the Aznalcóllar mining spill (April 1998) on the Guadalquivir

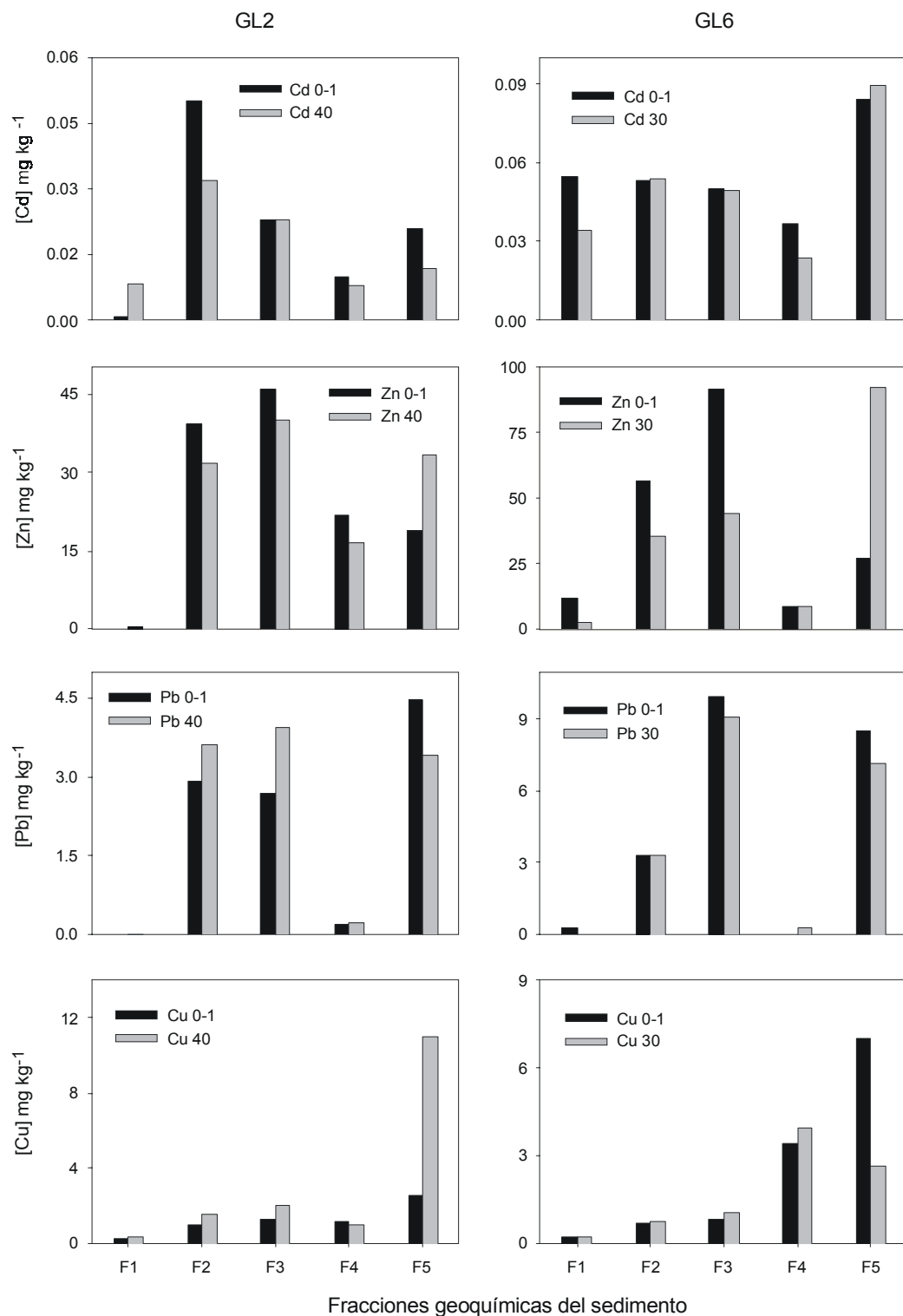


Figura 4. Concentración de metales pesados Cd, Zn, Pb y Cu (mg kg⁻¹) asociada a las diferentes fracciones geoquímicas (F1–F5) de los sedimentos superficiales y profundos de las estaciones GL2 y GL6 localizadas en el estuario del Guadalquivir.

Figure 4. Concentrations of Cd, Zn, Pb and Cu (mg kg⁻¹) associated with the different geochemical fractions (F1–F5) of the surface and deep sediments from stations GL2 and GL6 located at the Guadalquivir estuary.

sedimento mientras que Cu y Pb lo están a la fracción residual. La concentración de los metales pesados Pb y Cu asociada a las cinco fracciones geoquímicas es mayor en los sedimentos profundos que la concentración medida en los sedimentos superficiales. Sin embargo, la concentración de los metales pesados Zn y Cd asociada con las cinco fracciones es mayor en los sedimentos superficiales que la medida en los sedimentos profundos.

Este comportamiento, diferente en los metales Zn y Cd que en los metales Pb y Cu con respecto a sus asociaciones a las fracciones geoquímicas del sedimento, está determinado por un enriquecimiento reciente debido al accidente minero de Aznalcóllar y que coincide con estudios previos realizados en la zona (Riba *et al.*, 2002a, b, c).

Conclusiones

En el presente trabajo se han mostrado los principales resultados obtenidos durante el seguimiento del impacto del vertido de Aznalcóllar (abril de 1998) en el estuario del Guadalquivir. En el contexto de este estudio, se pueden establecer una serie de conclusiones específicas relacionadas con el comportamiento y la distribución de los metales pesados en el estuario, así como la identificación de la extensión del impacto del vertido minero en el estuario desde un punto de vista fisicoquímico. Estas conclusiones pueden resumirse en:

- (a) Las concentraciones de Zn y Cd en fase disuelta, en fase particulada y en los sedimentos del estuario, así como su comportamiento a lo largo de las estaciones comparado con el de Pb y Cu, determinan un enriquecimiento de Zn y Cd asociado con el accidente de Aznalcóllar.
- (b) La especiación de los metales Zn y Cd en fase disuelta, así como su asociación a las fracciones geoquímicas del sedimento más fácilmente biodisponibles, corroboran el hecho del aporte agudo de elevadas concentraciones de estos metales debido al accidente minero.
- (c) El aumento de los coeficientes de partición sedimento-agua en el estuario denota una acción de retirada de metales pesados biológicamente disponibles hacia fases más residuales. Sin embargo, la persistencia de elevadas concentraciones de Zn y Cd en zonas con una hidrodinámica particular puede determinar un efecto en el ecosistema a largo plazo.

En resumen, el accidente minero de Aznalcóllar ha provocado un aumento generalizado de las concentraciones de metales pesados en el estuario, aunque éstas vuelven a los niveles previos al accidente con el paso del tiempo. Sólo en zonas muy específicas del estuario puede existir un riesgo potencial para los organismos residentes en ellas, que debe ser evaluado desde un punto de vista integrado.

estuary have been presented. In the context of this study, a series of specific conclusions can be established in relation to the behaviour and distribution of heavy metals in the estuary, as well as to the identification of the extent of the impact of the mining spill on the estuary from a physicochemical point of view. These conclusions can be summarized as follows:

- (a) The concentrations of Zn and Cd in dissolved phase, in particulate phase and in the sediments of the estuary, as well as their behaviour at the different stations compared to that of Pb and Cu, indicate an enrichment of Zn and Cd associated with the Aznalcóllar accident.
- (b) The speciation of Zn and Cd in dissolved phase, as well as their association with the most bioavailable geochemical fractions of the sediment, indicate the significant input of high concentrations of these metals due to the mining spill.
- (c) The increase in the sediment/water partitioning coefficients in the estuary indicates a withdrawal of biologically available heavy metals towards more residual phases. However, the persistence of high concentrations of Zn and Cd in areas with a particular hydrodynamics could suggest a long-term effect on the ecosystem.

In summary, the Aznalcóllar mining spill has lead to increased concentrations of heavy metals in the estuary, even though they are returning to their levels prior to the accident as time passes. Only in very specific zones of the estuary do the resident organisms face a potential risk, which should be evaluated from an integrated point of view.

Acknowledgements

This study was supported by the Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía, though a research project that is part of the project Corredor Verde del Guadiamar.

English translation by Christine Harris.

Agradecimientos

Este estudio ha sido financiado por la Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía a través de un Convenio de Investigación suscrito dentro del programa del Corredor Verde del Guadiamar.

Referencias

- Baeyens, W., Parmentier, K., Goeyens, L., Ducastel, G., De Gieter, M. and Leermakers, M. (1998). The biogeochemical behaviour of Cd, Cu, Pb and Zn in the Scheldt estuary: Results of the 1995 surveys. *Hydrobiologia*, 366: 45–62.

- Benoit, G., Otkay-Marshall, A., Cantu, A., Hood, E.M., Coleman, C.H., Corapcioglu, M.O. and Santschi, P.H. (1994). Partitioning of Cu, Pb, Ag, Zn, Fe, Al y Mn between filter-retained particles, colloids, and solution in six Texas estuaries. *Mar. Chem.*, 45: 307–336.
- Chiffolleau, J.F., Auger, D. and Chartier, E. (1999). Fluxes of selected trace metals from the Seine estuary to the eastern English Channel during the period August 1994 to July 1995. *Cont. Shelf Res.*, 19: 2063–2082.
- Elbaz-Poulitchet, F., Cauwet, G., Guan, D.M., Faguet, D., Barlow, R. and Mantoura, R.F.C. (1994). C-18-Sep Pack extractable trace metals in waters from the Gulf of Lions. *Mar. Chem.*, 46: 67–75.
- El Rayis, O.A. (1985). Re-assessment of the titration methods for the determination of organic carbon in recent sediments. *Rapp. Comm. Int. Mer Medit.*, 29: 45–47.
- Grasshoff, K., Ehrhardt, M. and Kremling, K. (1983). *Methods and Seawater Analysis*. 2nd ed. Verlag-Chemie, Weinheim, Germany, 419 pp.
- Loring, D.H. and Rantala, R.T.T. (1992). Manual for the geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter. *Earth Sci. Rev.*, 32: 235–283.
- O'Reilly-Wiese, S.B., Macleod, C.L. and Lester, J.N. (1997). Partitioning of metals between dissolved and particulate phases in the salt marshes of Essex and north Norfolk (UK). *Environ. Technol.*, 18: 399–408.
- Riba, I., DelValls, A., Forja, J.M. and Gómez-Parra, A. (2002a). Influence of the Aznalcóllar mining spill on the vertical distribution of heavy metals in sediments from the Guadalquivir estuary (SW Spain). *Mar. Poll. Bull.*, 44: 39–47.
- Riba, I., DelValls, A., Forja, J.M. and Gómez-Parra, A. (2002b). Evaluating the heavy metal contamination in sediments from Guadalquivir estuary after the Aznalcóllar mining spill (SW Spain): A multivariate analysis approach. *Environ. Monitor. Assess.*, 77: 191–207.
- Riba, I., DelValls, T.A., Forja, J.M. and Gómez-Parra, A. (2002c). Monitoring the impact of the Aznalcóllar mining spill on recent sediments from the Guadalquivir estuary, southwest Spain. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 69: 129–138.
- Tang, D., Warnken, K.W. and Santschi, P.H. (2001). Organic complexation of copper in Galveston Bay waters. *Limnol. Oceanogr.*, 46: 321–330.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C. and Bisson, M. (1979). Sequential extraction procedures for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.*, 51: 844–851.
- Turner, D.R., Whitfield, M. and Dickson, A.G. (1981). The equilibrium speciation of dissolved components in freshwater and seawater at 25°C and 1 atm pressure. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45: 855–881.
- Van den Berg, C.M.G. (1991). Monitoring of labile copper and zinc in estuarine waters using cathodic stripping chronopotentiometry. *Mar. Chem.*, 34: 211–223.
- Van der Kooij, L.A., van de Meent, D., van Leeuwen, C.J. and Bruggeman, W.A. (1991). Deriving quality criteria for water and sediment from the results of aquatic toxicity tests and product standards: Application of the equilibrium partitioning method. *Eater Res.*, 25: 697–705.
- Windom, H., Byrd, J., Smith, R., Hungspreugs, M., Dharmvanij, S., Thumtrakul, W. and Yeats, P. (1991). Trace metal-nutrient relationships in estuaries. *Mar. Chem.*, 32: 177–194.
- Wood, T.M., Baptista, A.M., Kuwabara, J.S. and Flegal, A.R. (1995). Diagnostic modelling of trace metal partitioning in south San Francisco Bay. *Limnol. Oceanogr.*, 40(2): 345–358.