

Particulate metal in the Ulla River estuary:
State and sources of contamination (Arosa Ria, NW Iberian Peninsula)

Metal particulado en el estuario del Río Ulla:
Estado de la contaminación y sus fuentes (Ría de Arosa, NO de la Península Ibérica)

R Prego^{1*}, MJ Belzunce², A Cobelo¹, E Helios-Rybicka³

¹ Marine Biogeochemistry Research Group, Instituto de Investigaciones Marinas, CSIC, Vigo, Spain.

*E-mail: prego@iim.csic.es

² AZTI, San Sebastián, Spain.

³ Faculty of Geology, Geophysics Environmental Protection, University of Mining and Metallurgy, Krakow, Poland.

Abstract

The metal content measured in surface sediment and suspended particulate matter (SPM) samples collected from the Ulla River estuary (NW Spain) showed evidence of contamination by Cr, Cu, Mn, Ni, and Zn, but not by Cd, Fe, and Pb. The metals are trapped mainly in the sediment of two estuary zones, just before they reach the Arosa Ria. The first zone is located at the estuary head, where estuarine mixing occurs and the SPM from the Ulla River contributes Cu, Mn, Ni, and Zn, while the Sar River discharges urban waste and Cr. The second zone is located at the estuary mouth (ria head), where a weak sediment dynamics and the presence of mussel rafts results in contamination by Cu and Cr, metals that are abundant in the SPM that manages to traverse a shallow sand bar found before the estuary mouth.

Key words: estuary, metal, sediment, suspended particulate matter, Ulla River.

Resumen

Se cuantificaron los contenidos de metales en el sedimento superficial y la materia particulada en suspensión (SPM) en el estuario del Río Ulla. Los resultados no indican contaminación por Cd, Fe y Pb, pero sí por Cr, Cu, Mn, Ni y Zn. Estos metales son retenidos principalmente en los sedimentos de dos zonas del estuario antes de alcanzar la ría de Arosa. La primera trampa de metales se encuentra en la cabecera del estuario, donde ocurre la mezcla estuárica. En ella la SPM transportada por el Río Ulla contribuye con Cu, Mn, Ni y Zn, mientras que el Río Sar aporta aguas residuales y Cr. La segunda trampa de metales se encuentra en la desembocadura del estuario (cabecera de la ría), donde los sedimentos presentan una dinámica baja y se encuentran fondeadas bateas de mejillón. Esa zona se halla contaminada por Cu y Cr, metales abundantes en la SPM que logra atravesar una barra arenosa somera ubicada antes de la boca del estuario.

Palabras clave: estuario, metal, sedimento, SPM, Río Ulla.

Introduction

Of the environments disturbed by human activities, the first and foremost are the fluvial currents. Metal transport in river water and sediment has affected the unpolluted estuaries, to such an extent that many coastal systems have been contaminated (Clark 2001). In most of the large European rivers and estuaries, the dissolved and particulate metal concentrations measured in the water column and sediments are usually higher than the natural levels (Laslett and Balls 1995, Frignani *et al.* 1997, Zwolsman *et al.* 1997, Stevenson and Ng 1999, Cearreta *et al.* 2000), mainly due to urban and industrial sources. In the northwest Iberian Peninsula, the freshwater flows at the head of the Galician rias are the main land-sea outputs (Vergara and Prego 1997) and the reason for their residual circulation (Prego and Fraga 1992). The research conducted thus far has not established the amount of metal enrichment in the estuaries of these rivers (Prego and Cobelo-García 2003), though it has

Introducción

Las corrientes fluviales han sido uno de los primeros y más importantes ambientes alterados por la influencia humana. Los metales transportados hacia el agua de los ríos y sus sedimentos han alterado los estuarios prístinos de tal manera que se han contaminado muchos sistemas costeros (Clark 2001). Por ello casi todos los ríos caudalosos europeos, y sus estuarios, presentan concentraciones de metales disueltos y particulados superiores a los niveles naturales (Laslett y Balls 1995, Frignani *et al.* 1997, Zwolsman *et al.* 1997, Stevenson y Ng 1999, Cearreta *et al.* 2000), lo que se debe sobre todo a vertidos urbanos e industriales. En el noroeste de la península Ibérica los cursos de agua que desembocan en la cabecera de las rías gallegas representan las principales contribuciones tierra-océano (Vergara y Prego 1997) y son causa de la circulación residual en las rías (Prego y Fraga 1992). La investigación científica realizada hasta el presente no ha abordado el enriquecimiento

been determined that the Tambre, Lerez, and Oitavén rivers, running into the most important rías (Muros, Pontevedra, and Vigo, respectively), are not contaminated by metals (Antelo and Arce 1996). This is not the case of the Ulla River, the main freshwater input into the largest Galician ria, the Arosa, where metal contamination has already been reported (Real *et al.* 1993, Belzunce *et al.* 1997); however, the river estuary was not considered in these studies. This article therefore aims to study metal contents in the Ulla River estuary, in both sediments and suspended particulate matter (SPM) in the water column.

Material and methods

Study site

The Ulla River estuary (fig. 1) is a natural area of faunistic interest. It measures 7 km in length and extends from the town of Carril, at the saline end-member, to the town of Padrón, the limit of salt intrusion. The estuary covers an area of smooth relief with a sinuous riverbed filled with alluvial sediments: coarse-grained banks alternating with fine-grained deeper parts mainly composed of kaolinite and illite, as well as gibbsite, vermiculite, and septeclorite (Koldijk 1968).

The coastal system consists of two adjacent compartments: the Arosa Ria (230 km² and 4.54 km³) and the Ulla River (2804 km² and 79 m³ s⁻¹). The estuary mouth supports the aquaculture of bivalves in the sediments around Cortegada Island (station 14, fig. 1), as well as mussel farming on rafts (stations 15 and 16, fig. 1). Industrial activity is scarce and centered around wood products, dairy products, and tanneries located in the area of Padrón. The waste of a primary urban sewage treatment plant at Padrón flows into the Sar River (8.5 m³ s⁻¹), which also receives the urban effluents from

por metales en las zonas estuaricas de esos ríos (Prego y Cobelo-García 2003). Es conocido que las aguas dulces de los ríos Tambre, Lerez y Oitavén, que desembocan en las mayores rías (Muros, Pontevedra y Vigo, respectivamente), no están contaminadas por metales (Antelo y Arce 1996). Sin embargo ese no es el caso del Río Ulla, cuyo aporte es el principal de agua continental a la más grande de las rías gallegas: Arosa. En ella se ha indicado contaminación de sedimentos por metales (Real *et al.* 1993, Belzunce *et al.* 1997), aunque la parte correspondiente al estuario del Ulla no fuese incluida en tales estudios. Por ello este trabajo tuvo como objetivo investigar la presencia de metales en el estuario del Ulla, tanto en el compartimiento correspondiente al sedimento como en el correspondiente a la materia particulada en suspensión (SPM) de la columna de agua.

Material y metodos

Zona de estudio

El estuario del Río Ulla (fig. 1) es un área natural de interés faunístico con una longitud de 7 km que abarcan desde el pueblo de Carril, como extremo de mayor salinidad, hasta el pueblo de Padrón, límite de la influencia mareal y del agua dulce. El estuario tiene un relieve llano con riveras sinuosas rellenas de sedimentos de aluvión: bancos de arenas gruesas alternando en partes más profundas con grano más fino compuesto por caolinita e illita y, en menor cantidad, por gibbsite, vermiculita y septeclorita (Koldijk 1968).

El sistema costero está constituido por dos compartimientos adyacentes: la ría de Arosa (230 km² y 4.54 km³) y el Río Ulla (2804 km² y 79 m³ s⁻¹). En la frontera de la ría con la boca del estuario se practica el cultivo de bivalvos en el sedimento

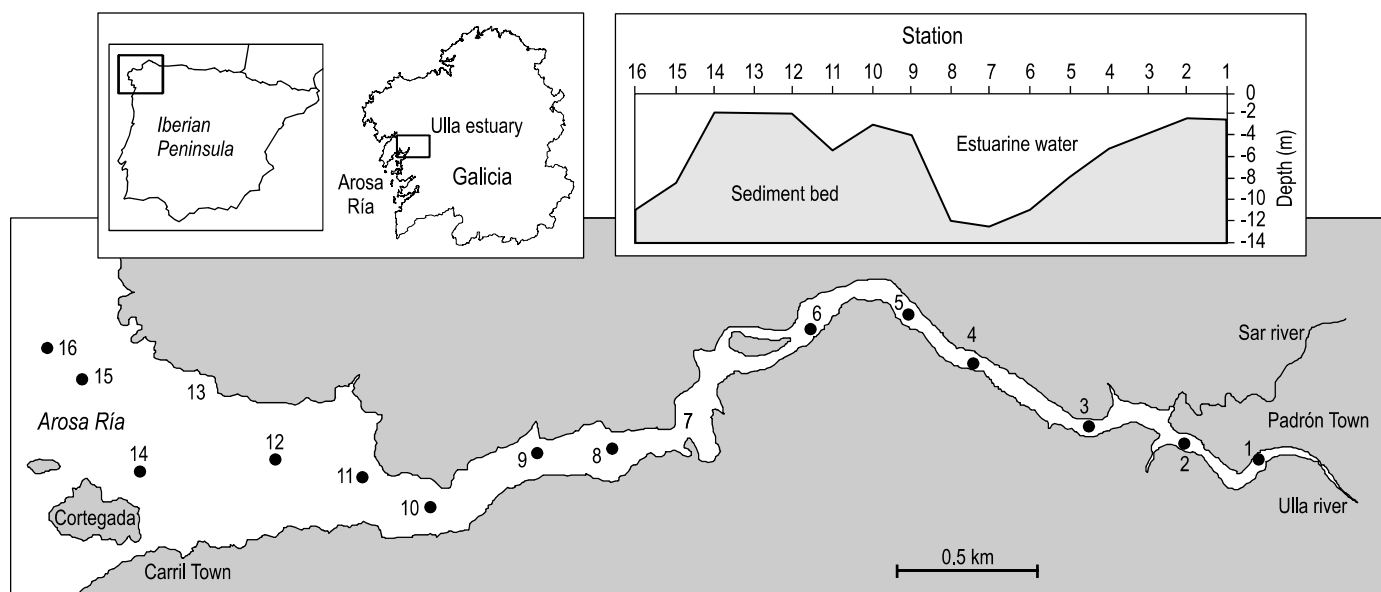


Figure 1. Ulla River estuary (NW Spain): map showing the bathymetry and position of the sampling stations.

Figura 1. El estuario del Río Ulla (NO de España): mapa con la batimetría y la posición de las estaciones de muestreo.

Santiago de Compostela, degrading the water quality along its course (Antelo and Arce 1996). In the mid-catchment area of the Ulla River there is a copper mine containing chalcopyrite ore (IGM 1975), which was active from 1975 to 1983.

Sampling and analyses

Sampling was carried out in May 1995 (average Ulla flow of $56 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$) aboard a 12-m-long boat with bottom depth sounding. Sixteen samples of surface sediment and five samples of brackish surface water were collected during ebb tide along the 7 km of the Ulla mesotidal estuary (fig. 1), from the mouth to the head. Surface sediment samples were taken using a small 3.5-L van Veen grab, and water samples were collected by hand in PVC bottles at five sampling stations (1, 4, 7, 11, and 15). Temperature and salinity were measured *in situ* with a thermometer and an Arhen Chemical refractometer.

The <500- and <63- μm grain-size fractions of the sediment samples were separated and their contents measured. The coarse fraction was dry-sieved using a 500- μm polyethylene sieve and the fine fraction was wet-sieved using a 63- μm polyethylene sieve. The clay fraction (<2 μm) was obtained for selected samples by sedimentation. Prior to sieving, the bulk samples were washed with Milli-Q water until free of salt. The wet fractions of <63 and <2 μm were dried at 100°C and their content was weighted. The SPM was recovered by filtering the water through pre-weighed, acid-washed Nucleopore polycarbonate filters (0.45 μm). Each filter with SPM was washed with Milli-Q water until free of salt, dried at 60°C and reweighed, and the SPM was determined and sealed in Petri dishes until analysis.

Sediment metal analyses were carried out in previously digested samples by flame and/or graphite furnace atomic absorption spectrometry using a Varian Spectra AA. Digestion of samples was achieved following the method proposed by Loring and Rantala (1992): 5 g of sediment was digested in Teflon bombs using a mixture of HF (6 mL) and aqua regia ($\text{HNO}_3\text{:HCl}$ 1:3 v/v, 1 mL) at 130°C for 2 h. The procedure was repeated to assure the complete digestion of the sediments. After cooling, the samples were diluted to 50 mL and 5.6 g of H_3BO_3 were added. The filters were digested in Teflon bombs using a mixture of HF (2 mL) and aqua regia ($\text{HNO}_3\text{:HCl}$ 1:3 v/v, 0.5 mL) at 130°C. The resulting solutions were diluted to 25 mL and 0.93 g of H_3BO_3 was added. The solutions obtained were stored at 4°C until chemical analysis. Reference material MESS-1 was analyzed to check the efficiency of the analytical procedure.

Results

The metal concentrations found in the Ulla River estuary varied within a wide range (table 1). The data range indicates the influence of human activities in the estuary when compared with the results obtained for other contaminated and pristine estuaries (e.g., Bryan and Langston 1992, Hornberger *et al.*

en torno a la isla de Cortegada (estación 14, fig. 1) y también el de mejillones en bateas (estaciones 15 y 16, fig. 1). La actividad industrial en las riveras del estuario son escasas: madera, curtidos y productos derivados de la leche en el área de Padrón. Al Río Sar ($8.5 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$) vierte la planta de tratamiento primario de los residuos urbanos de Padrón y, aguas arriba, otra de Santiago de Compostela, la cual degrada la calidad de sus aguas (Antelo y Arce 1996). En la parte media de la cuenca del Ulla hay una mina de cobre (IGM 1975) que explotó una mena de calcopirita desde 1975 hasta 1983.

Muestreo y análisis

El muestreo se realizó en mayo de 1995 (caudal del Río Ulla: $56 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$) desde un bote de 12 m de eslora dotado de sonda de profundidad. En los 7 km del estuario mesomareal del Ulla (fig. 1) se recogieron en contracorriente durante el flujo de marea 16 muestras de sedimento superficial y 5 de agua estuarina en superficie de la columna de agua. El sedimento fue extraído utilizando una pequeña draga van Veen de 3.5 L de capacidad y el agua a mano desde la borda en botellas de PVC (estaciones 1, 4, 7, 11 y 15). La temperatura y salinidad se midieron *in situ* con un termómetro y un refractómetro Arhen Chemical.

Las muestras se tamizaron a través de una malla de 63 μm salvo en el caso de que esta fracción fuese nula, empleándose entonces un tamiz de 500 μm ; para algunas muestras específicas se recogió la fracción inferior a 2 μm . Anteriormente al tamizado las muestras se lavaron con agua Milli-Q. Esto se hizo en seco con tamiz de polietileno para la fracción <500 μm , en húmedo para la fracción <63 μm , y las arcillas (<2 μm) se extrajeron por sedimentación. Las muestras de sedimento húmedo correspondientes a <63 y <2 μm se secaron en estufa a 100°C y su cantidad fue pesada. La SPM se extrajo por filtración de las muestras de agua a través de filtros de policarbonato (Nucleopore: 0.45 μm) previamente pesados y lavados con ácido. El filtro con la SPM fue secado a 60°C, pesado y finalmente guardado en cajas de Petri hasta su análisis.

Los análisis de metales en el sedimento se llevaron a cabo, tras digestión previa de las muestras, mediante espectrometría de absorción atómica por llama o cámara de grafito (Varian, Australia). La digestión de las muestras se realizó utilizando el método propuesto por Loring y Rantala (1992). Se digirieron muestras de sedimento de 5 g en bombas de teflón mediante una mezcla de HF (6 mL) y agua regia ($\text{HNO}_3\text{:HCl}$ 1:3 v/v, 1 mL) a 130°C durante 2 h. El proceso se repitió hasta asegurar una digestión total de la muestra, y, una vez frías, fueron diluidas a 50 mL y se les añadieron 5.6 g de H_3BO_3 . Los filtros se digirieron en bombas de teflón con una mezcla de HF (2 mL) y agua regia ($\text{HNO}_3\text{:HCl}$ 1:3 v/v, 0.5 mL) a 130°C; las disoluciones obtenidas se diluyeron a 25 mL y se les añadió 0.93 g de H_3BO_3 . Las muestras así tratadas fueron almacenadas a 4°C

Table 1. Metal concentrations (Al and Fe in mg g⁻¹, the other metals in µg g⁻¹) in the different grain-size fractions of surface sediment from the stations shown in figure 1 (n.d. = not detected).**Tabla 1.** Concentración de los metales (Al y Fe en mg g⁻¹, los demás en µg g⁻¹) en las diferentes fracciones del sedimento superficial recogido en las estaciones cuya posición se indica en la figura 1 (n.d. = no detectado).

Station	Al	Fe	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
< 500 µm									
1	66	20.9	n.d.	157	142	2110	8	48	172
2	52	11.4	0.05	100	43	391	27	37	61
10	49	10.1	0.14	48	5	261	8	31	26
11	46	9.2	0.06	57	4	174	7	37	20
12	49	11.2	0.19	42	4	170	8	26	27
13	57	11.8	0.01	61	7	122	60	29	24
< 63 µm									
3	91	42.5	0.03	629	98	720	357	51	205
4	90	37.5	0.05	357	300	332	86	47	272
5	75	31.8	0.04	227	170	336	68	36	203
6	76	32.2	0.09	217	177	327	69	42	198
7	65	28.8	0.05	189	134	306	55	30	166
8	77	32.2	0.35	20	187	269	75	52	217
9	78	32.9	0.09	53	127	304	72	33	177
14	80	29.2	0.47	234	116	257	54	40	146
15	88	35.3	0.05	254	127	212	63	61	163
16	93	36.5	0.06	223	82	223	57	55	148
< 2 µm									
3	77	85.1	0.17	1035	158	314	125	61	255
9	85	32.7	0.92	84	180	204	42	57	177
15	92	31.7	n.d.	412	182	144	36	68	159

1999). The state of contamination can be quantified using the enrichment factors (EF) defined by Hakanson (1980), such as the CV/BV quotient, where CV represents the current concentration measured in the estuary and BV is the background value for the metals obtained in the Arosa Ria (table 2). The EF for the stations along the estuary is shown in figure 2. There is no apparent contamination by Cd, Fe, and Pb, as their EF values are close to 1, reflecting natural values. A similar situation was observed for Zn, which presents an EF of around 2, corresponding to a moderate level of contamination. Nevertheless, Zn, together with Cr, Cu, and Ni, exhibited a high level of contamination (EF = 7–11) at stations 3 and 4. Moreover, the concentrations of Cu, Ni, and Zn in surface sediments presented a clear correlation, pointing to a common source for

hasta el momento de su análisis. A fin de controlar la eficiencia del procedimiento analítico se analizó material de referencia MESS-1.

Resultados

Las concentraciones de metales en el sedimento del estuario del Ulla variaron dentro de un amplio rango (tabla 1). En comparación con resultados obtenidos en otros estuarios, tanto prístinos como contaminados, (e.g. Bryan y Langston 1992, Hornberger *et al.* 1999) dichos niveles sugieren la existencia de una influencia antropogénica sobre el Ulla. Su estado de contaminación puede cuantificarse mediante el cálculo de los

Table 2. Natural reference levels in marine sediments (<63-µm fraction; units in µg g⁻¹, except for Fe in mg g⁻¹).**Tabla 2.** Niveles naturales de referencia para sedimentos marinos (fracción <63 µm, unidades en µg g⁻¹, salvo para Fe en mg g⁻¹).

	Cd	Cr	Cu	Mn	Fe	Ni	Pb	Zn	Reference
Galicia ^a	n.a. ^b	54	35	395	33	38	50	120	Carballeira <i>et al.</i> (2000)
World ^a	0.10	76	23	600	33	26	16	65	Wedepohl (1991)
Arosa Ria	0.25 ^c	81 ± 3	24 ± 2	n.a. ^b	31 ± 1	n.a. ^b	46 ± 6	89 ^c	Prego <i>et al.</i> (2006)

^a Schists-gneisses, ^b data not available, ^c Cobelo-García and Prego (2003).

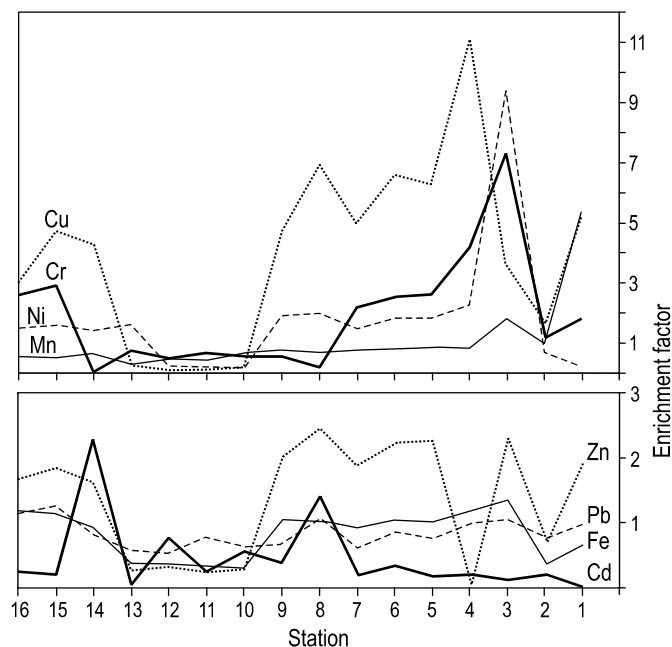


Figure 2. Presence of metals along the Ulla River estuary according to their enrichment factor (EF).

Figura 2. Presencia de los metales a lo largo del estuario del Río Ulla estuario según sus factores de enriquecimiento (EF).

these three metals (fig. 3). This is common in cases where an anthropogenic point source of metals is predominant (Birch *et al.* 1996, Cearreta *et al.* 2000). Although Real *et al.* (1993) attributed the most significant source of Zn to the Padrón effluent discharge, this was not confirmed by the preceding equations or by the SPM Zn values for the Ulla River (table 3). Blende is usually present in the chalcopirite mines of this area, as is the case of the upper Ulla River (Mirre 1990).

Discussion

The sedimentation of mud and silt between stations 3 and 8, coinciding with the maximum metal concentrations, can be considered the first trap along the estuary (station 4, salinity 24, table 3). The SPM transported by the river at station 1 (table 3) is particularly rich in Al, Fe, Cd, Cu, Mn, and Zn. In

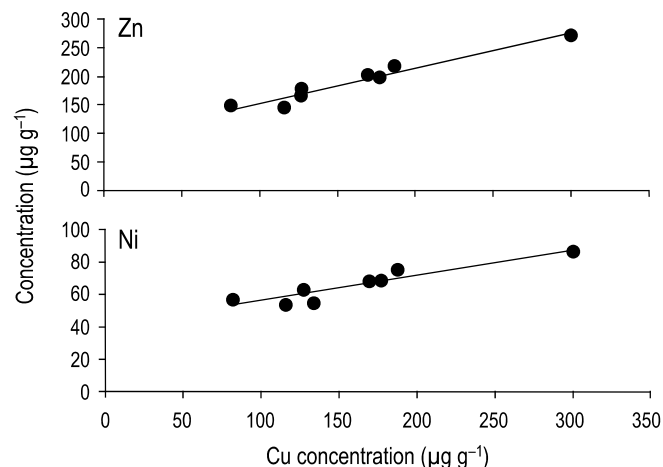


Figure 3. Diagram of Cu vs Zn and Ni concentrations (fine fraction) in the Ulla River estuary.

Figura 3. Representación de las concentraciones de Cu frente a las de Zn y Ni (fracción fina) en el estuario del Río Ulla.

factores de enriquecimiento (EF) definidos por Hakanson (1980) como el cociente CV/BV, donde CV representa la concentración medida en el estuario y BV el valor natural de fondo en dicha área (table 2). Los EF a lo largo del estuario se indican en la figura 2. Para Cd, Fe y Pb no hay evidencia de contaminación ya que sus EF fueron próximos a 1, lo que equivale a los niveles naturales. En cuanto a Zn hay, en general, una contaminación moderada (EF en torno a 2). No obstante, el Zn junto con Cr, Cu y Ni presentaron un alto nivel de contaminación (EF = 7–11) en las estaciones 3 y 4. Además, las concentraciones de Cu, Ni y Zn en el sedimento superficial del estuario tienen una misma fuente (fig. 3). Ello es usual cuando hay un origen antropogénico común (Birch *et al.* 1996, Cearreta *et al.* 2000). Aunque Real *et al.* (1993) señalaron a los efluentes urbanos de Padrón como la fuente más significativa de Zn, esto no se confirma por las ecuaciones precedentes ni tampoco por los niveles de Zn en la SPM del Río Ulla (tabla 3) pues la blende está normalmente presente en las minas de calcopirita en esa área, al igual que en el curso del Ulla (Mirre 1990).

Table 3. Salinity and concentrations of suspended particulate matter (SPM in mg L^{-1}) and metals (Al and Fe in mg g^{-1} , the other metals in $\mu\text{g g}^{-1}$) for selected surface water samples (see fig. 1 for station location; n.d. = not detected).

Tabla 3. Salinidad y concentraciones de materia particulada en suspensión (SPM en mg L^{-1}) y metales (Al y Fe en mg g^{-1} ; el resto en $\mu\text{g g}^{-1}$) para muestras seleccionadas en la columna de agua (situación en la fig. 1; n.d. = no detectado).

Station	Salinity	SPM	Al	Fe	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
1	1	2.8	51.4	68.0	27.1	n.d.	756	5080	122	192	3381
4	24	12.8	3.3	4.4	4.5	26	103	1080	43	82	2249
7	27	29.6	12.8	3.4	8.7	127	23	756	53	44	189
11	33	17.0	4.9	2.0	7.6	n.d.	7.4	276	131	21	n.d.
15	35	25.2	10.0	13.2	7.0	21	20	100	97	20	164

order to ascertain whether the concentrations found in the SPM can be attributed to anthropogenic activities, the values were normalized with respect to Al (Hanson *et al.* 1993), revealing that the main metal contamination source for the SPM is not the Ulla River but rather a source located farther downstream after the outflow of the Sar tributary (station 4). Downstream from station 4, only Ni and Cd again showed a maximum [Me]/[Al] ratio at station 11. Since there is no anthropogenic activity along the margins, it has been suggested that the main source of both metals is the fluvial transport from the abandoned chalcopirite mine, whose runoff contaminates the Brandelos tributary flowing into the Ulla at its mid-catchment area. The high Mn concentrations found in the estuary head sediments (station 1, table 1) are also probably associated with the amphibolites from the mine. Real *et al.* (1993) indicated that the Mn in the Arosa Ria has a natural origin; however, its presence may be increased by the garnet gangue from the copper mine (Mirre 1990), as has been observed in other estuaries (Birch 2000).

After the outflow of the Sar tributary, the SPM concentrations in the Ulla estuary increased five-fold (Ulla River is poor in SPM [2.8 mg L^{-1}] but rich in metals) and, with the exception of Cu, the metal concentrations were high (station 4, table 4). In this part of the estuary, peaks are observed in the concentrations of Cr, Cu, Ni, and Zn in sediments, and there was a small secondary peak of Mn (fig. 2). The Al-normalized metal contents in the SPM were also very high (table 4). One of the factors responsible for these findings is assumed to be the inflow of urban organic matter from the Sar tributary, a degraded river (Antelo and Arce 1996). The source of Cr has been attributed to the tanneries (Conrad *et al.* 1976) located in Padrón, which would explain the higher concentrations found from station 3 onwards (fig. 1).

The depression in the estuary bottom at stations 6–8 (fig. 1) corresponds to the presence of the turbidity maximum, as has been discussed by Postma (1967). Otto (1975) also reported high turbidity in this same area in the summers of 1962 and 1963 based on Secchi disk data and direct measurements of the SPM content ($23\text{--}76 \text{ mg L}^{-1}$). Moreover, this depression presents a maximum of fine sediments that are highly contaminated by Cu and, to a lesser extent, by Cr, Ni, and Zn (EF, fig. 2),

Discusión

La sedimentación de fango entre las estaciones 3 y 8 coincide con la máxima concentración de metales en lo que se puede definir como una primera trampa en el estuario (estación 4, salinidad 24, tabla 3). La SPM transportada por el río a la estación 1 (tabla 3) es rica en Al, Fe, Cd, Cu, Mn y Zn. Sus concentraciones se normalizaron con respecto al aluminio (Hanson *et al.* 1993) para asegurarse si estos niveles tienen un origen antropogénico, resultando en que la principal fuente de contaminación para la SPM no proviene del Río Ulla dado que dicha contaminación se localiza junto a la desembocadura de su tributario Río Sar (estación 4). Después de ese punto solamente Cd y Ni mostraron nuevos máximos (estación 11) en sus relaciones [Me]/[Al]. La principal fuente para ambos metales debe ser el transporte fluvial ya que no existe actividad antropogénica en las márgenes. Se puede proponer a los depósitos existentes en la mina abandonada de Brandelos como posible origen de ese transporte. Lo mismo se puede decir para las altas concentraciones de Mn medidas en la cabeza del estuario (estación 1, tabla 1) que provendrían de las anfibolitas presentes en el entorno de la mina. Real *et al.* (1993) sugirieron que el Mn tiene un origen natural en la ría de Arosa; no obstante su presencia puede incrementarse por los granates en la ganga de la mina de cobre (Mirre 1990), al igual que se ha detectado en otros estuarios (Birch 2000).

Después de la desembocadura del Río Sar en el estuario del Ulla las concentraciones de SPM aumentan hasta cinco veces (el Río Ulla es pobre en SPM [2.8 mg L^{-1}], pero rico en metales) y, con excepción del Cu, las concentraciones de metales son altas (estación 4, tabla 4). En esta parte del estuario hay un pico en las concentraciones de Cr, Cu, Ni y Zn en el sedimento, junto con otro secundario de Mn (fig. 2). También los contenidos de metales en la SPM, normalizados con el Al, son muy altos (tabla 4). El principal factor responsable de ello debe ser la materia orgánica de origen urbano procedente del Sar, un río degradado (Antelo y Arce 1996). Por otra parte, las tenerías (Conrad *et al.* 1976) localizadas en Padrón son la causa más probable de los altos niveles de Cr a partir de la estación 3.

La depresión en el fondo del estuario (estaciones 6–8, fig. 1) coincide con el máximo de turbidez, como lo ha

Table 4. Metal concentrations in suspended particulate matter (left) and their normalization with respect to Al (right).

Tabla 4. Concentración de metales en la materia particulada en suspensión (parte izquierda) y su normalización respecto al Al (parte derecha).

[Me] ($\mu\text{g L}^{-1}$)							Station ^a	[Me]/[Al] (w/w ratio)						
Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn		Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
0.08	n.d.	2.12	14.2	0.34	0.54	9.5	1	0.5	n.d.	14.7	99	2.4	3.7	66
0.06	0.33	1.32	13.8	0.55	1.05	28.8	4	1.4	7.8	30.9	324	12.9	24.6	675
0.26	3.76	0.68	22.4	1.57	1.30	5.6	7	0.7	10.0	1.8	59	4.2	3.4	15
0.13	n.d.	0.12	4.7	2.23	0.36	n.d.	11	1.6	n.d.	1.4	57	26.9	4.3	n.d.
0.18	0.53	0.50	2.5	2.44	0.50	4.1	15	0.7	2.1	2.0	10	9.7	2.0	16

^a Estuarine position of stations are shown in figure 1; n.d. = not detected.

whereas the SPM is rich in Cr and Mn. The accumulation of fine sediments and metals in the turbidity maximum zones is common in estuaries (Menon *et al.* 1998). Therefore, the 12-m depression in the estuarine bed defines an area of metal accumulation (table 1). Downstream, the estuary is semi-closed by a shallow sand bar (stations 10–13, fig. 1) that extends to the mouth. It is composed of fine sands that have been accumulating since the ria was inundated after the last glaciation (Koldijk 1968). The estuarine sediment does not correspond to the present transport capacity of the Ulla River (Koldijk 1968), since this river is currently incapable of transporting coarse sediments and the water circulation pattern only governs the distribution of clay minerals. This fact is very important, since the middle estuary acts as a metal trap. The tidal currents circulating over the bar can thus only transport the metals abundant in the mud fractions to the Arosa Ria. Consequently, Cr and Cu transported in the SPM show EF values of 3–4, Pb and Zn of 1.5–2, and Mn of 1 (stations 14–16, fig. 2).

The contaminants reaching the inner ria are retained in a second metal trap. Accumulation occurs in this zone of the ria as a result of, on the one hand, the mussel rafts located at stations 15 and 16 (mussels have an important filtering capacity through which they deposit particles to the sediments in their faeces; Power and Collins 1989) and, on the other, the decrease in low current velocities near the bottom (Koldijk 1968). Considering the EF shown in figure 2, the contamination levels are not high, except for Cu. The SPM shows lower metal concentrations (table 3) than in the subjacent sediment (table 1).

In short, the Ulla River estuary presents a high level of metal contamination (Cr, Cu, Mn, Ni, and Zn) in the surface sediment and SPM in the water column. This contamination is accumulated in two zones, which act as metal traps. The first is the result of estuarine mixing, where the SPM from the Ulla River contributes Cu, Mn, Ni, and Zn, and the SPM from the Sar River, which includes the sewage from Padrón and Santiago de Compostela contributing urban waste and Cr. After this zone, there is a shallow sand flat unaffected by the fluvial current because the river is currently incapable of transporting coarse sediments. Only the most abundant metals in the mud sediment (Cu and Cr) are able to contaminate the estuary mouth. This is the site of the second trap zone, owing to the presence of mussel rafts as well as the weak sediment dynamics. Thus, the influence of the estuarine metal outputs would be extremely low towards the Arosa Ria. The Ulla River estuary behaves like a retaining wall, trapping most of the metal contamination, and shows a different pattern in comparison with another coastal estuaries open to the sea.

Acknowledgements

We wish to thank A Labandeira, M González, D Caride, and A Rodríguez for their technical assistance, and the Spanish Ministry of Science and Innovation for financial assistance to E Helios-Rybicka (travel and stay at the IIM-CSIC). This article is a contribution to the LOICZ-Spain program through the

señalado Postma (1967); Otto (1975) también destacó este hecho en la misma zona mediante medidas con disco de Secchi y del contenido de SPM (23–76 mg L⁻¹). Además, dicha sima contiene sedimentos finos muy contaminados por Cu y, en menor medida, por Cr, Ni y Zn (EF, fig. 2) mientras que la SPM es rica en Cr y Mn. Esta acumulación de metales en los máximos de turbidez es común en estuarios (Menon *et al.* 1998). Por consiguiente, la depresión de 12 m en el lecho del estuario define un área de acumulación de metales (tabla 1). Aguas abajo, el estuario está semi-cerrado por una barra somera de arena fina (estaciones 10–13, fig. 1) que abarca hasta su boca y se acumuló cuando la ría se inundó después de la última glaciación (Koldijk 1968). Por ello este sedimento estuarico no es resultado de la presente capacidad de transporte del Río Ulla (Koldijk 1968), dado que el patrón de circulación del río solamente es capaz de transportar sedimentos finos que corresponden a minerales arcillosos. Este hecho es muy importante para que la parte media del estuario actúe como una trampa de contaminantes metálicos. Por ello, las corrientes mareales que circulan sobre la barra arenosa sólo pueden transportar hacia la ría de Arosa los metales más abundantes en los lodos. Consecuentemente, Cr y Cu muestran EFs de 3–4, Pb y Zn de 1.5–2 y el Mn de 1 (estaciones 14–16, fig. 2) al ser transportados por la SPM.

Los metales contaminantes que alcanzan la parte interna de la ría (i.e. en la boca del estuario) son retenidos en una segunda trampa de sedimento. En esa zona ocurre, por una parte, una importante disminución de las corrientes cerca del fondo (Koldijk 1968) y, por otra parte, están fondeadas bateas donde se cultiva el mejillón (estaciones 15 y 16), cuya gran capacidad de filtración (Power y Collins 1989) contribuye en sus heces a transportar sedimento fino hacia el fondo. En esa zona los EFs (fig. 2), no indican un nivel de contaminación elevado del sedimento, salvo para el Cu. La SPM tiene concentraciones de metal (tabla 3) menores a los del sedimento subyacente (tabla 1).

En conclusión, el estuario del Río Ulla presenta una gran contaminación por metales (Cr, Cu, Mn, Ni y Zn), tanto en el sedimento superficial como en la SPM de la columna de agua. Dicha contaminación es acumulada en dos zonas, las cuales actúan como trampas de metales. La primera zona es resultado de la mezcla estuarica donde la SPM del Río Ulla aporta Cu, Mn, Ni y Zn y la SPM del Río Sar, que recoge el alcantarillado de Padrón y Santiago de Compostela y que contribuye aguas residuales y Cr. Después de esa zona, hay un arenal somero a través del cual las corrientes fluviales son poco intensas como para transportar sedimentos gruesos hacia la ría. Por ello, sólo los metales más abundantes en el lodo (Cu y Cr) pueden contaminar la desembocadura del estuario. Ahí es donde se sitúa la segunda trampa de metales que corresponde a un polígono de bateas de mejillón donde la dinámica de sedimentos es baja. Por consiguiente, la influencia estuarica del Ulla en el aporte de metales hacia el sedimento de la ría de Arosa debe ser baja. En conjunto el estuario del Ulla se comporta como una barrera,

project “Biogeochemical budget and 3-D modeling of metal transport in a ria” (ref. REN2003-04106-C03), financed by Spain’s Interministerial Commission for Science and Technology (CICYT).

References

- Antelo JM, Arce F. 1996. Physical-chemical characteristics of continental waters. In: Díaz-Fierros F (ed.), *The Waters of Galicia* (in Galician language). Consello da Cultura Galega, Santiago de Compostela, pp. 353–446.
- Belzunce MJ, Bacon JR, Prego R, Wilson MJ. 1997. Chemical forms of heavy metals in surface sediments of the San Simón Inlet, Ría de Vigo, Galicia. *J. Environ. Sci. Health A* 32: 1271–1292.
- Birch GF. 2000. Marine pollution in Australia, with special emphasis on central New South Wales estuaries and adjacent continental margin. *Int. J. Environ. Pollut.* 13: 573–607.
- Birch GF, Evenden D, Teutsch ME. 1996. Dominance of point source in heavy metal distributions in sediments of a major Sydney estuary (Australia). *Environ. Geol.* 28: 169–174.
- Bryan GW, Langston WJ. 1992. Bioavailability, accumulation and effects of heavy metals in sediments with special reference to United Kingdom estuaries: A review. *Environ. Pollut.* 76: 89–131.
- Carballeira A, Carral E, Puente X, Villares R. 2000. Regional-scale monitoring of coastal contamination. Nutrients and heavy metals in estuarine sediments and organisms on the coast of Galicia (NW Spain). *Environ. Pollut.* 13: 534–572.
- Cearreta A, Irabien MJ, Leorri E, Yusta I, Croudace IW, Cundy AB. 2000. Recent anthropogenic impacts on the Bilbao Estuary, northern Spain: Geochemical and microfaunal evidence. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 50: 571–592.
- Clark RB. 2001. *Marine Pollution*. OUP, Oxford, 237 pp.
- Cobelo-García A, Prego R. 2003. Heavy metal sedimentary record in a Galician ria (NW Spain): Background values and recent contamination. *Mar. Pollut. Bull.* 46: 1253–1262.
- Conrad ET, Mitchell GL, Bauer DH. 1976. Assessment of industrial hazardous waste practices, leather tanning and finishing industry. US EPA Rep. EPA/SW-131 c.
- Frignani M, Bellucci LG, Langone L, Muntau H. 1997. Metal fluxes to the sediments of the northern Venice Lagoon. *Mar. Chem.* 58: 275–292.
- Hakanson L. 1980. An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach. *Water Res.* 14: 975–1001.
- Hanson PJ, Evans DW, Colby DR. 1993. Assessment of elemental contamination in estuarine and coastal environments based on geochemical and statistical modeling of sediments. *Mar. Environ. Res.* 36: 237–266.
- Hornberger MI, Luoma SN, van Geen A, Fuller C, Anima R. 1999. Historical trends of metals in the sediments of San Francisco Bay, California. *Mar. Chem.* 64: 39–55.
- IGM 1975. Mapa mineralógico de España (1:200,000) No. 7. Instituto Geológico Minero, Madrid, 22 pp. + map.
- Koldijk WS. 1968. Bottom sediments of the Ria de Arosa (Galicia, NW Spain). *Leidse Geol. Meded.* 37: 77–134.
- Laslett RE, Balls PW. 1995. The behaviour of dissolved Mn, Ni and Zn in the Forth, an industrialized, partially mixed estuary. *Mar. Chem.* 48: 311–328.
- Loring DH, Rantala RTT. 1992. Manual for the geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter. *Earth-Sci. Rev.* 32: 235–283.
- Menon MG, Gibbs RJ, Phillips A. 1998. Accumulation of muds and metals in the Hudson River estuary turbidity maximum. *Environ. Geol.* 34: 214–222.
- atrapando en su sedimento la mayor parte de los metales, lo que constituye un comportamiento muy diferente al de los estuarios abiertos al mar.

Agradecimientos

Deseamos expresar nuestro agradecimiento a A Labandeira, M González, D Caride y A Rodríguez por su apoyo técnico; también al Ministerio de Ciencia e Innovación de España por la ayuda para viaje y estancia en el IIM-CSIC concedida a E Helios-Rybicka. Este artículo es una contribución al programa LOICZ-España a través del proyecto “Balance biogeoquímico y modelado 3-D del transporte de metales en una ria” (ref. REN2003-04106-C03), financiado por la Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología (CICYT).

- Mirre JC. 1990. *Handbook of Galician Minerals* (in Galician language). Galaxia, Vigo, 196 pp.
- Otto L. 1975. *Oceanography of the Ria de Arosa* (NW Spain). Koninklijk Nederlands Meteorologisch Instituut Mededelingen en Verhandelingen 96, 210 pp.
- Postma H. 1967. Sediment transport and sedimentation in the estuarine environment. In: Lauff GH (ed.). *Estuaries*. Am. Assoc. Adv. Sci. 83: 137–144.
- Power UF, Collins JK. 1989. Differential depuration of poliovirus, *Escherichia coli*, and coliphage by the common mussel, *Mytilus edulis*. *Appl. Environ. Microbiol.* 55: 1386–1390.
- Prego R, Fraga F. 1992. A simple model to calculate the residual flows in a Spanish ria. Hydrographic consequences in the ria of Vigo. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 34: 603–615.
- Prego R, Cobelo-García A. 2003. 20th Century overview of heavy metals in the Galician rias (NW Iberian Peninsula). *Environ. Pollut.* 121: 425–452.
- Prego R, Otxotorena U, Cobelo-García A. 2006. Presence of Cr, Cu, Fe and Pb in sediments underlying mussel-culture rafts (Arosa and Vigo rias, NW Spain). Are they metal-contaminated areas? *Cienc. Mar.* 32: 339–349.
- Real C, Barreiro R, Carballeira A. 1993. Heavy metal mixing behaviour in estuarine sediments in the Ria de Arousa (NW Spain). Differences between metals. *Sci. Total Environ.* 128: 51–67.
- Stevenson C, Ng B. 1999. Distribution of copper, nickel and zinc in the Thames Estuary. *Mar. Pollut. Bull.* 38: 328–331.
- Vergara J, Prego R. 1997. River outputs of nitrate, phosphate and silicate to the Galician rias. In: Prego R, Fernández-Alvarez JM (eds.), *Biogeochemical Processes in the Spanish-Portuguese coastal systems* (in Spanish; abstract, tables and figures in English). Servicio de Publicaciones de la Diputación de Pontevedra, Spain, pp. 34–40.
- Wedepohl KH. 1991. The composition of the upper Earth’s crust and the natural cycles of select metals. In: Merian E (ed.), *Metals and their Compounds in the Environment*. VCH, Weinheim, Part I, pp. 3–17.
- Zwolsman JGG, Van Eck BTM, Van Der Weuden CH. 1997. Geochemistry of dissolved trace metals (cadmium, copper, zinc) in the Scheldt Estuary, southwestern Netherlands: Impact of seasonal variability. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61: 1635–1652.

Recibido en febrero de 2008;
aceptado en agosto de 2008.