

# INFLUENCIA DE LA CONTAMINACION POR METALES PESADOS EN ALGUNAS ESPECIES VEGETALES DE LAS MARGENES DE UN RIO MINERO

Soldevilla, M.; Cabrera, F.; Díaz, E. y De Arambarri, P.

Centro de Edafología y Biología Aplicada del Cuarto. (C.S.I.C.). Apartado 1.052. 41080 Sevilla.

Palabras clave: pollution, heavy metals, water, sediments, soils, *Mentha rotundifolia*, *Holoschoenus vulgaris*, *Typha latifolia*.

## ABSTRACT

### INFLUENCE OF HEAVY METAL POLLUTION ON SAME VEGETABLE SPECIES FROM THE BANKS OF A MINING RIVER

The influence of a metallic sulphide mine exploitation on the Guadamar river waters, and on sediments, soils and three vegetable species (*Mentha rotundifolia*, *Holoschoenus vulgaris* and *Typha latifolia*) from its banks was studied.

Downstream from the mine, heavy metal contents of water, soils, sediments and plants were higher than the corresponding from a non-polluted area upstream from the influence of the mine.

Heavy metal pollution of water decreases as distance downstream from the mine increases.

Sediment and soil heavy metal pollution depends not only on the distance to the pollution source but on the river flow and nature of the effluents.

Generally *Mentha rotundifolia* and *Typha latifolia* present higher heavy metal accumulation tendency than *Holoschoenus vulgaris*.

## INTRODUCCION

El río Agrío sufre una contaminación por metales pesados al atravesar, cerca de Aznalcollar (provincia de Sevilla), una explotación minera de sulfuros polimetálicos a cielo abierto. Este río recibe los efluentes de la planta de separación y concentración de mineral, así como las aguas de lavado de las escombreras y depósitos de mineral.

Al oxidarse los sulfuros procedentes de la mina, se forman óxidos y otros compuestos metálicos, que precipitan contaminando sus cauces y los del río Guadamar donde desemboca, y ácido sulfúrico que

acidifica las aguas provocando la redisolución de los metales depositados en los sedimentos y suelos de los márgenes. El caudal de estos ríos, Agrío y Guadamar, varía fuertemente, así en periodos de sequía llegan a secarse enriqueciendo los sedimentos por depósitos de metales al evaporarse las aguas. Por otra parte, en épocas de lluvia se producen avenidas que inundan las márgenes y arrastran los sedimentos, contaminando los suelos que quedan cubiertos por sedimentos y por depósitos de metales al evaporarse las aguas. Por todo ello, es de esperar que la flora que crece en la proximidad de estos ríos se contamine por absorción de metales pesados.

Limnética 3: 121–124 (1987)

O Asociación Española de Limnología, Madrid, Spain

El presente trabajo se realizó en un tramo de unos 14 km. aguas abajo de la mina. Se han analizado metales pesados (Fe, Mn, Zn, Cu y Pb) en agua, suelo, sedimento, y tres especies vegetales de la zona: menta (*Mentha rotundifolia*), junco (*Holoschoenus vulgaris*) y tifa (*Typha latifolia*).

## MATERIAL Y METODOS

### 1. Zona de estudio

La estación de muestreo n.º 1 se encuentra situada sobre el río Guadiamar antes de recibir al Agrio. Es una zona asentada sobre suelos calizos fuera de la influencia de la mina. Se toma como referencia, indicativa de la «contaminación natural».

El río Agrio corre, en las inmediaciones de la planta de proceso del mineral, por un amplio cauce de avenida muy pedregoso donde está situada la estación de muestreo n.º 2. En este cauce existe un pequeño montículo con vegetación tipo pradera donde se muestreó la menta.

La estación de muestreo n.º 3 está situada en el río Guadiamar, a unos 3 km. aguas abajo de la confluencia con el río Agrio. En la margen izquierda existe una explotación agrícola y una explotación de eucaliptos sobre suelos calizos y en la derecha, sobre suelos ácidos, un encinar con dehesa. El cauce está recubierto por una capa de sedimentos que oscila con el caudal de la corriente.

La estación de muestreo n.º 4 se encuentra situada en el río Guadiamar, a unos 14 km. de la mina, el cauce es pedregoso y con pocas acumulaciones de sedimentos. En sus proximidades existen huertas y plantaciones de frutales, así como una gravera, que altera la vegetación natural.

### 2. Muestras

El trabajo se realizó en el período comprendido entre el final de 1981 y 1983. Los muestreos se realizaron coincidiendo con las estaciones meteorológicas, estando condicionados por la sequía que afectó a la región en este período.

Se tomaron muestras de aguas, suelos de las márgenes, sedimentos y dos especies vegetales representadas a lo largo del cauce. Las especies muestreadas fueron: junco (*Holoschoenus vulgaris*), que crece sobre los sedimentos, y menta (*Mentha rotundifolia*) que crece sobre los suelos de las márgenes. A lo largo del período de estudio se observó que la especie más resistente a la sequía era la tifa (*Typha latifolia*), por lo que se decidió muestrearla.

El río Guadiamar, a la altura de la estación de

muestreo n.º 1, se reducía a charcos, más o menos aislados. En la mayoría de los muestreos y a partir del verano del 82 las estaciones 3 y 4 también resultaron afectadas. Sin embargo, en el río Agrio corrió el agua durante todo el período de estudio. Por estar regulado para su utilización en la planta de proceso de mineral. Esta incidencia hizo que en algunos muestreos no se pudieran tomar especímenes de todos los materiales estudiados.

El montículo del Agrio se dividió en cuatro subzonas, denominadas I, II, III y IV, y se muestreó en cada una menta y suelo, pues en el muestreo de primavera del 83 la menta recolectada en este montículo presentaba concentraciones de metales anormalmente altas.

### 3. Metodología

A las muestras de aguas superficiales se les midió el pH directamente. Para la determinación de metales, las muestras filtradas y fijadas con ácido nítrico se analizaron mediante espectrofotometría de Absorción Atómica (EAA).

En las muestras de suelo y sedimento se determinaron los metales disponibles para las plantas por extracción con una solución de ácido dietilentriamino-pentacético (DTPA) en trietanolamina (TEA) y CaCl<sub>2</sub>, a pH 7,3 y razón sólido: solución 1:2 según el método de Lindsay y Norwell (1978). Los metales extraídos se determinaron por EAA.

Las partes aéreas de las plantas, hojas en el caso de la menta, lavadas varias veces con agua destilada se sometieron a calcinación y posterior digestión con ácido clorhídrico según método de Ritter et al. (1978), analizándose seguidamente los metales por EAA.

## RESULTADOS

Los resultados de los análisis de agua (Tabla 1) muestran que en las estaciones de muestreo n.ºs 2 y 3 los valores de pH son bajos y las concentraciones de metales altas. En la estación de muestreo n.º 4, en las ocasiones en que el pH es bajo, las concentraciones de metales son altas, sin embargo, cuando el pH del agua alcanza valores superiores a 7, las concentraciones de metales bajan hasta niveles similares a las encontradas en la estación de muestreo n.º 1. También se encuentran presentes otras sustancias de interés como sulfatos.

En la Tabla 2 se muestran los resultados de los análisis de las muestras de sedimento y suelo para los metales disponibles para las plantas. Entre paréntesis aparecen las referencias a la relación entre el substrato

Fecha	Estación muestreo	pH	Fe	Mn	Zn	Cu	Pb
			µg/ml				
1981 Otoño	2	6,1	13,0	1,9	0,9	0,08 <sup>c</sup>	-
	3	3,5	21,0	6,8	3,2	0,10 <sup>c</sup>	-
	4	3,1	12,6	10,0	2,8	0,05 <sup>c</sup>	-
1982 Invierno	1	7,3	0,3	<0,02	<0,01	<0,10	0,01 <sup>c</sup>
	2	3,3	26,6	10,4	78,0	19,2	0,31 <sup>c</sup>
	3	4,2	10,0	5,2	32,8	7,7	0,05 <sup>c</sup>
	4	4,4	6,7	5,3	33,5	7,6	0,02 <sup>c</sup>
1982 Primavera	1	7,8	2,0	0,1	0,1	<0,10	<0,10
	2	3,9	80,0	15,0	12,4	0,46	0,10
	3	5,7	1,7	7,6	6,6	0,22	<0,10
	4	7,6	0,3	0,4	0,6	<0,10	<0,10
1982 Verano	4	7,8	0,4	<0,02	0,1	<0,10	<0,10
1983 Primavera	1	8,1	0,2	0,2	0,3	<0,10	<0,10
	2	4,3	81,0	19,0	45,0	0,37	0,37
	3	4,6	0,1	19,3	27,0	0,86	0,33
	4	7,5	<0,1	0,9	0,4	<0,10	<0,10
1983 Otoño	2	4,7	90,0	9,2	20,0	0,30	0,15
	3	3,6	1,3	6,0	10,0	0,28	<0,10

c: determinaciones realizadas con "cámara grafito"

Tabla 1.- Valor del pH y contenidos en metales pesados de las aguas.

Heavy concentration and pH values of water.

Fecha	Estación muestreo	Tipo muestra	Fe	Mn	Zn	Cu	Pb
			µg/g				
1981 Otoño	1	sedimento	24	17	2	3	1
	2	sedimento	17	4	320	29	8
	3	sedimento	74	21	605	158	5
	3	suelo	8	11	142	265	1
1982 Primavera	1 (menta/junco)	suelo	24	8	1	2	1
	2 (junco)	sedimento	2	21	172	206	2
	3 (menta)	sedimento	78	24	67	67	15
	3 (junco)	sedimento	88	33	104	172	16
4 (menta)	suelo	37	18	83	70	24	
1982 Verano	3	sedimento	3	20	92	227	1
	4 (tifa)	sedimento	6	60	169	221	2
1983 Primavera	2 (menta)	suelo	34	17	60	38	33
	2 (junco)	sedimento	309	177	552	25	8
	2 (tifa)	sedimento	1	1	129	163	-
	3 (menta)	sedimento	55	44	139	59	14
	3 (junco)	sedimento	16	116	262	108	4
4 (junco)	sedimento	2	6	173	618	3	
4 (tifa)	sedimento	1	2	267	163	1	
1983 Verano	2(I) (menta)	suelo	45	20	197	160	32
	2(II) (menta)	suelo	32	18	118	116	24
	2(III) (menta)	suelo	35	24	161	147	56
	2(IV) (menta)	suelo	35	24	145	130	39

Tabla 2.- Concentraciones de metales pesados disponibles en sedimentos y suelos.

Heavy metal concentrations (extracted with DTPA) of sediments and soils.

Fecha	Estación muestreo	Fe (µg/g)			Mn (µg/g)			Zn (µg/g)			Cu (µg/g)			Pb (µg/g)		
		menta	junco	tifa	menta	junco	tifa	menta	junco	tifa	menta	junco	tifa	menta	junco	tifa
1982 Invierno	1	589	133	-	67	19	-	26	13	-	10	<4	-	12	6	-
	2	210	152	-	25	69	-	34	135	-	13	6	-	16	6	-
	3	359	170	-	66	178	-	127	76	-	18	12	-	10	7	-
1982 primavera	1	794	73	-	58	13	-	33	16	-	15	<4	-	23	<1	-
	2	1136	222	-	54	98	-	136	67	-	37	21	-	12	2	-
	3	1060	125	-	91	16	-	87	39	-	32	10	-	10	5	-
	4	1720	100	-	75	43	-	101	27	-	28	8	-	25	<1	-
1982 Verano	2	-	-	606	-	-	1118	-	-	140	-	-	12	-	-	5
	4	-	-	113	-	-	886	-	-	75	-	-	12	-	-	<1
1982 Otoño	2	-	-	352	-	-	78	-	-	215	-	-	12	-	-	<1
1983 Primavera	1	1025	-	111	55	-	289	77	-	26	16	-	<4	73	-	<1
	2	7900	153	1141	60	51	977	1000	71	251	112	12	21	106	<1	21
	3	-	101	-	-	98	-	-	166	-	12	-	-	-	<1	-
	4	-	69	125	-	34	78	-	56	104	-	8	15	-	<1	<1
1983 Verano	2(I)	2075	-	-	85	-	-	233	-	-	54	-	-	73	-	-
	2(II)	836	-	-	42	-	-	162	-	-	33	-	-	50	-	-
	2(III)	741	-	-	54	-	-	174	-	-	35	-	-	51	-	-
	2(IV)	756	-	-	93	-	-	168	-	-	34	-	-	50	-	-

Tabla 3.- Contenidos en metales pesados en *Mentha rotundifolia*, *Holoschoenus vulgaris* y *Typha latifolia*.

Heavy metal concentrations of *Mentha rotundifolia*, *Holoschoenus vulgaris* and *Typha latifolia*.

to y la vegetación muestreada o la situación dentro del montículo muestreado en el caso de un muestreo en la estación de muestreo n.º 2. Tanto en el sedimento como en el suelo se observan altas disponibilidades para el zinc, cobre y plomo y aunque sean menores las concentraciones en el suelo, en ambos casos son superiores a las encontradas por Combs y Dowdy (1982) y Cabrera et al. (1984).

La Tabla 3 recoge los contenidos de metales pesados presentes en las partes aéreas, hojas en el caso de la menta, de las tres especies vegetales muestreadas.

Se observa que las muestras de tifa recolectadas en las estaciones de muestreo 2 y 4 presentan concentraciones altas de manganeso y que las concentraciones de metales encontradas en la menta son superiores a las encontradas en las otras especies. El junco, sin embargo, no parece tener tendencia a acumular metales ni se observan diferencias claras entre las distintas estaciones de muestreo..

No se ha encontrado correlación lineal entre los contenidos de metales en juncos y los metales disponibles en los sedimentos en los que crece. Sin embargo, existe correlación lineal entre los contenidos de Fe ( $r=0,760$ ;  $p < 0,05$ ), Zn ( $r=0,986$ ;  $p < 0,001$ ) y Cu ( $r=0,877$ ;  $p < 0,01$ ) en las muestras de menta y los suelos en que crecen.

## DISCUSION

En general, según los datos expuestos, se observa que las concentraciones de metales en todas las muestras estudiadas (agua, suelo, sedimento y plantas) son menores en la estación de muestreo n.º 1. En las restantes estaciones la mayor acumulación de metales en todas las muestras, con excepción del junco, corresponde a la estación de muestreo n.º 2 situada en las inmediaciones de la planta de procesado de mineral. Además, se puede destacar que en todos los casos los resultados obtenidos suelen ser fluctuantes y dependientes de la estación de muestreo. Para una misma estación de muestreo, los resultados de las aguas, sedimentos y vegetación varían según la fecha de muestreo, siendo esta variación menor en los suelos y la variación máxima es la encontrada en agua y sedimento.

Los sulfuros polimetálicos pasan a sulfatos por oxidación biológica produciendo ácidos y metales en solución. Esta acidez va neutralizándose aguas abajo por procesos naturales, como son la acción de los suelos calizos, en los que se asienta el río Guadiamar, y la dilución de las aguas del Agrio al mezclarse con las del Guadiamar. Así, se observa que muestreos como el de la primavera del 82, el pH de las aguas en la estación de muestreo n.º 2 es ácido y están fuerte-

mente contaminadas por metales pesados, mientras que en las estaciones de muestreo 3 y 4 el pH del agua sube y las concentraciones de metales bajan. Sin embargo, en otoño de 1981, la situación era completamente distinta. En este caso, el pH de las aguas en la estación de muestreo n.º 2 es alto y las concentraciones de metales bajas, mientras que en las estaciones de muestreo 2 y 3 el pH baja y las concentraciones de metales suben. Se puede explicar esta aparente contradicción admitiendo que los vertidos de la planta de proceso de la mina contenían sulfitos y/o tiosulfatos. Estos compuestos no se habrían transformado totalmente a sulfatos en la estación de muestreo n.º 2. Al llegar las aguas a la estación de muestreo n.º 3, habrían alcanzado su evolución, lo que produciría la acidificación de las aguas y, como consecuencia, la redisolución de los metales contenidos en los sedimentos formados en ocasiones anteriores.

Las plantas que crecen sobre los sedimentos se ven sometidas a cambios casi constantes en la composición de su substrato por los fenómenos ya explicados: redisolución o precipitación de metales, formación de nuevos sedimentos o transporte de éstos. Además, las plantas que crecen en la orilla se nutren también del agua, que es un medio de composición variable. No es de extrañar, por tanto, que no se haya encontrado correlación entre las concentraciones de metales en junco y las concentraciones de metales disponibles en los sedimentos en los que crece. En cambio, se ha encontrado una correlación positiva entre los contenidos de algunos metales en menta y las concentraciones de metales disponibles en los suelos que la soportan, hecho que puede explicarse por la menor variabilidad del substrato suelo comentado anteriormente.

## BIBLIOGRAFIA

- Cabrera, F.; Díaz, E.; Osta, F.; Madrid, L. y Arambarri, P. 1984. Efecto de la adición de compost sobre la disponibilidad de P, K y metales pesados en un suelo de vega del Guadalquivir. XX Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Química. Castellón.
- Combs, S.M. y Dowdy, R.H. 1982. DTPA: The effects of extraction techniques on Cd, Cu, Ni and Zn extraction from dredged materials and correlations with plant metal uptake. Communication in Soil Sciences and Plant Analysis 13, 87-102.
- Lindsay, W.L. y Norwell, W.A. 1978. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese and copper. Soil Sci. Soc. Am. J. 42, 421-428.
- Ritter, C.J.; Bergman, S.C.; Cothorn, C.R. y Zamierowski, E.E. 1978. Comparison of sample preparation technique for atomic absorption analysis of sewage sludge and soil. Atomic Absorption Newsletter 17, 70-72.

decidió muestrearla.

El río Guadiamar, a la altura de la estación de

metales disponibles para las plantas. Entre paréntesis aparecen las referencias a la relación entre el substrato