



TESIS DE DOCTORADO

VARIABILIDAD ESPACIO-TEMPORAL  
DE LA CONCENTRACIÓN DE METALES  
TRAZA EN SUELOS Y SEDIMENTOS EN  
LA RIA DE ORTIGUEIRA EN RELACIÓN  
CON LAS FUENTES Y DINÁMICA  
RESIDUAL DE LAS CORRIENTES  
MARINAS

Paulina Guevara García

ESCUELA DE DOCTORADO INTERNACIONAL  
PROGRAMA DE DOCTORADO EN MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES

SANTIAGO DE COMPOSTELA  
2020





## DECLARACIÓN DEL AUTOR DE LA TESIS

**Variabilidad espacio - temporal de la concentración de metales traza en suelos y sedimentos en la Ria de Ortigueira en relación con las fuentes y dinámica residual de las corrientes marinas.**

Dña. Paulina Guevara García

Presento mi tesis, siguiendo el procedimiento adecuado al Reglamento, y declaro que:

- 1) La tesis abarca los resultados de la elaboración de mi trabajo.
- 2) En su caso, en la tesis se hace referencia a las colaboraciones que tuvo este trabajo.
- 3) La tesis es la versión definitiva presentada para su defensa y coincide con la versión enviada en formato electrónico.
- 4) Confirмо que la tesis no incurre en ningún tipo de plagio de otros autores ni de trabajos presentados por mí para la obtención de otros títulos.

*En Santiago de Compostela.,15 de julio de 2020*

*Fdo. Paulina Guevara García*





## AUTORIZACIÓN DE LOS DIRECTORES DE LA TESIS

**Variabilidad espacio - temporal de la concentración de metales traza en suelos y sedimentos en la Ria de Ortigueira en relación con las fuentes y dinámica residual de las corrientes marinas.**

D. Xosé Luis Otero Pérez, profesor Titular del Departamento de Edafología e Química Agrícola de la Universidad de Santiago de Compostela.

D. Felipe Macías Vázquez, Catedrático emérito del Departamento de Edafología e Química Agrícola de la Universidad de Santiago de Compostela

INFORMAN:

*Que la presente Tesis, se corresponde con el trabajo realizado por Dña. **Paulina Guevara García**, bajo nuestra dirección y autorizamos su presentación, considerando que reúne los requisitos exigidos en el Reglamento de Estudios de Doctorado de la USC, y que como director de ésta no incurre en las causas de abstención establecidas en Ley 40/2015.*

*En Santiago de Compostela, 15 de julio de 2020*

*Fdo. Xosé Luis Otero Pérez*

*Fdo. Felipe Macías Vázquez*



## AGRADECIMIENTOS

A la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, por otorgarme la Beca de estudios de Doctorado y permitir concluir mis estudios.

A mi familia por apoyarme en especial a mis hijos y esposo por acompañarme en esta aventura.

A mi director y tutor Dr. Xosé Luis Otero (Jordi) y su esposa Esther que con su guía, apoyo y consejos permitió concluir con éxito esta investigación, en especial por el esfuerzo que significo concluir la tesis en época de pandemia.

A mi director Dr. Felipe Macías por aceptarme en el programa de doctorado, ser mi guía y referencia en temas relacionados con Edafología.

A Dr. Rodrigo Carballo y el personal del Área de Ingeniería Hidráulica, EPSE de Campus Universitario de Lugo, por su apoyo en la Caracterización hidrodinámica de la Ría

A Dr. Augusto Pérez-Alberti por la realización de los mapas y estar siempre pendiente de mi progreso.

Al personal de laboratorio de Edafología que se convirtieron en mi familia e hicieron que el trabajo en el laboratorio fuera más llevadero en especial a Paco, Pepe, Juan, David y muy especialmente a María por su constante apoyo en el trabajo de laboratorio.

Al personal del Centro de Apoyo Científico-Tecnológico (CACTUS) de la Universidade de Santiago de Compostela por su apoyo con el microscopio electrónico.

Un agradecimiento especial a mi madre que a la distancia siempre me apoyo y mis herman@s que creyeron en mí.

A todas las personas que me recibieron en Santiago y que formaron parte de la vida cotidiana.

Gracias a todos los que formaron parte de esta aventura.



Esta tesis esta relacionada con los siguientes trabajos:

### **Artículos publicados o en revisión.**

1. Guevara, P., Otero, X.L., Bolaños, D.(2018). Fraccionamiento del Fe por tamaño de partícula en suelos y sedimentos de tres Rías de Galicia (NO –España). Revista Ciencias 20(1) 1-11. doi: 10.24133/ciencia.v20i1.552.

### **Artículos en revision.**

1. Guevara, P., Pérez-Alberti, A., González-Guzmán, A; Otero, X.L. (2019). Impact of a dunitas quarry on the quality of soils and sediments of the ría de Ortigueira. Marine Pollution Bulletin.

### **Congresos y Conferencias.**

1. Guevara. P., Otero, X.L.:(2017) “Fraccionamiento del Fe por tamaño de partícula en sedimentos de tres Rías de Galicia (NO –España)”. Conferencia Magistral. Congreso de Ciencia y Tecnología ESPE2017. Quito-Ecuador. 26-30 de junio de 2017.
2. Guevara, P., Otero, X.L., González, A. (2017) “Sulfuros Volátiles en Acido (AVS) y metales traza en sedimentos de la zona interna de la ría de Ortigueira (A Coruña)”. Comunicación Oral. Congreso: XXIII Encontro Galego Português de Química. Publicación: Libro de resúmenes (ISBN: 978-84-697-7356-7). Ferrol (España).15-17 de noviembre de 2017.
3. Guevara, P., Otero, X.L.; Caza, J. (2018) “Los oxihidroxidos de Fe y su papel en la geo-química del Cr, Ni, Zn, Cu en sedimentos de la Ría de Ortigueira-Galicia”. Poster. Congreso: XXIV Encontro Luso Galego de Química. PUBLICACIÓN: Libro de resúmenes (ISBN: 978-989-8124-24-1). Oporto (Portugal). 21-23 de noviembre de 2018.

4. Guevara, P., Otero, X.L., Caza, J. (2018) “Efecto del tamaño de partícula en el grado de piritización de sedimentos: Caso Ría de Ortigueira”; Comunicación Oral. Congreso: VI Encontro Da Mocidade Investigadora – Ciencias. Publicación: Libro de resúmenes (ISBN: 978-84-09-03154-2). Santiago de Compostela (España). Mayo 2018
5. Guevara. P., Otero, X. L., Caza, J. (2019) “Variación espacio-temporal de la concentración de Cr y Ni en suelos y sedimentos intermareales”. Comunicación Oral. Congreso: XXV Encontro Galego Portugués de Química. Publicación: Libro de resúmenes (ISBN: 978-84-09-16320-5). Santiago de Compostela (España). 20-22de noviembre de 2019.



Esta Tesis Doctoral contó con la financiación de los siguientes Proyectos:

- Programa de Becas para estudios de Doctorado para Docentes de la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE. Financiación con Ordenes de Rectorado No 2016-202-ESPE-d; No. 2017-324-ESPE-d; No.2020-032-ESPE-a-1. Sangolquí Ecuador.
- Monitorización de los procesos biogeoquímicos en las lagunas litorales en relación con su calidad ambiental y respuesta al cambio climático. Entidad Financiadora: Consellería de Innovación e Industria, financiado por la Dirección Xeral de Investigación, Desenvolvemento e Innovación. Programa sectorial: Investigación aplicada e I+D (PGIDT/PGIDIT 08MDS036000PR).
- Programa de consolidación y estructuración de unidades de investigación competitivas 2018. Modalidad Grupos de referencia competitiva GRC GI 1245 AMBIOSOL, financiado por la Consellería de Educación, Universidades, Formación profesional y Consellería de Economía, Emprego e Industria. Xunta de Galicia.



# Índice

Resumen .....	1
Summary .....	3
CAPÍTULO 1.	
INTRODUCCION GENERAL .....	5
1.1 Antecedentes .....	7
1.2 Trabajos Previos .....	10
1.3 Objetivos e importancia.....	11
Bibliografía.....	12
CAPÍTULO 2	
GEOQUÍMICA DE SISTEMAS INUNDADOS .....	15
2.1 Rías Gallegas .....	17
2.2 Marismas .....	18
2.3 Factores que intervienen en la retención de metales traza en medios sedimentarios marinos .....	21
2.3.1. Materia Orgánica (MO).....	21
2.3.2 Los oxihidróxidos de Fe .....	23
2.3.3 Sulfato reducción.....	25
2.3.4 La pirita y su papel en la geoquímica de los sedimentos .	27
2.4 Evaluación de la contaminación y riesgo ecológico. ....	31
2.4.1 Factor de enriquecimiento (EF).....	31
2.4.2 Índice de geo acumulación ( $I_{geo}$ ) .....	32
2.4.3 Riesgo ecológico potencial (RI) .....	33
2.5 Evaluación de la movilidad de los metales.....	34
2.5.1 Riesgo Ambiental (RAC) .....	34
Bibliografía.....	36

## CAPÍTULO 3

IMPACTO DE LA ACTIVIDAD MINERA SOBRE LA CALIDAD DE SUELOS Y SEDIMENTOS DE LA RÍA DE ORTIGUEIRA .....	47
Resumen.....	49
3.1 Introducción .....	50
3.2 Área de estudio .....	51
3.3 Muestreo y análisis .....	52
3.4 Evaluación del riesgo por metales pesados.....	56
3.4.1 Factor de enriquecimiento (EF) .....	56
3.4.2 Índice de geo acumulación (Igeo).....	57
3.4.3 Riesgo ecológico potencial (RI).....	58
3.5 Análisis estadístico.....	59
3.6. Resultados y discusión.....	59
3.6.1 Características generales de suelos y sedimentos .....	60
3.6.2 Elementos mayoritarios .....	66
3.6.3 Distribución espacial de la concentración de elementos traza .....	67
3.6.4 Patrones de distribución de parámetros en los dos ambientes de la Ría.....	74
3.6.5 Factor de enriquecimiento (EF), índice de geo acumulación (Igeo) y riesgo ecológico (RI).....	78
3.6.6 Riesgo ecológico (RI) .....	86
3.7 Conclusiones .....	89
Bibliografía .....	91
Anexo capítulo 3 .....	100
Tabla S1 .....	100
Tabla S2 .....	101

Tabla S3.....	102
Tabla S4.....	104
Tabla S5.....	105
Tabla S6.....	109
<b>CAPÍTULO 4</b>	
<b>VARIACIÓN ESPACIO - ESTACIONAL DE METALES PESADOS EN SUELOS DE MARISMAS .....</b>	<b>113</b>
Resumen .....	115
4.1 Introducción.....	116
4.2 Materiales y Métodos .....	118
4.2.1 Área de estudio .....	118
4.2.2 Muestreo .....	119
4.2.3 Análisis de muestras .....	120
4.2.4 Análisis Estadístico .....	122
4.3 Resultados y Discusiones .....	122
4.3.1 Propiedades y composición de los suelos de marismas..	122
4.3.2 Variaciones en el contenido total de metales .....	125
4.3.3 Fraccionamiento de los metales.....	128
4.4 Conclusiones .....	140
Bibliografía.....	142
Anexos Capítulo 4 .....	148
Tabla S1 .....	148
Tabla S2.....	148
Tabla S3.....	149
Tabla S4.....	150
Tabla S5.....	151

## CAPÍTULO 5

MORFOLOGÍA, CUANTIFICACIÓN Y MOVILIZACIÓN DE PIRITAS EN EL SISTEMA MARISMA-RÍA.....	153
Resumen.....	155
5.1 Introducción .....	156
5.2 Materiales y métodos .....	159
5.2.1 Descripción del área de estudio y muestreo.....	159
5.2.2 Métodos de análisis.....	162
5.2.3 Morfología y tamaño de piritas.....	163
5.2.4 Análisis estadístico.....	165
5.3 Resultados .....	166
5.3.1 Dinámica de los flujos transitorios y corriente residual..	166
5.3.2 Características generales de sedimentos y suelos .....	171
5.3.3 Formas de hierro y DOP .....	174
5.3.4 Morfología de las piritas .....	176
5.3.5 Distribución de tamaños de piritas framboidales.....	184
5.4 Discusión.....	188
5.4.1 Morfología y evolución de los framboides .....	188
5.4.2 Distribución de piritas framboidales en el sistema marisma-ría.....	192
5.4.3 Los sistemas marismeños como fuente de piritas de la Ría .....	196
5.4.4 Movilización de framboidales en el sistema marisma - ría.....	200
5.5 Conclusiones .....	204
Bibliografía .....	206
CAPÍTULO 6	
CONCLUSIONES GENERALES.....	219

## RESUMEN

Esta Tesis Doctoral pretende avanzar en el conocimiento sobre la dinámica espacio-temporal del contenido del Fe, Mn y metales traza en suelos y sedimentos de la Ría de Ortigueira, en relación con las fuentes de contaminación y la dinámica de las corrientes marinas.

El primer capítulo incluye una justificación general del proyecto de Tesis y las hipótesis planteadas al respecto. En el segundo capítulo se lleva a cabo una aproximación a los procesos geoquímicos más relevantes que caracterizan a suelos y sedimentos sometidos a periodos prolongados de encharcamiento y sus implicaciones ambientales.

El capítulo tres presenta los resultados de un estudio detallado del contenido de metales tóxicos en sedimentos y suelos de la Ría. Se analizaron 117 muestras de sedimento superficiales y cuatro suelos de las marismas. En las muestras se realizó una caracterización general y se determinó el contenido total y de siete elementos potencialmente tóxicos (Cr, Ni, Co, Zn, Cu, Pb, Cd). La calidad de los suelos y sedimentos superficiales se evaluó a través del factor de enriquecimiento (EF), el índice geoquímico (Igeo) y el cálculo del riesgo ecológico (RI). Los suelos de las marismas se caracterizaron por presentar un pH neutro o ligeramente ácido, un Eh que osciló entre -51 y 381 mV en superficie y -93 y 183 mV en profundidad. Los sedimentos presentaron un pH ligeramente alcalino (6.8-7.9), condiciones redox que oscilaron entre anóxicas (Eh: -142mV) y óxicas (Eh > 400 mV) y una gran variabilidad para el contenido de C orgánico (0.1-5.8%) y textura. El Cr, Ni y Co fueron los elementos tóxicos que presentaron las concentraciones más elevadas respecto a los niveles de referencia, tanto en suelos de marisma como en sedimentos (suelos: Ni=1323, Cr =471, Co=70 mg kg<sup>-1</sup>; sedimentos Ni=1080, Cr =567, Co=71 mg kg<sup>-1</sup>).

Los análisis de correlación y componentes principales mostraron que los metales pesados, Cr, Ni, Co se asocian al impacto de la minería de las dunitas serpentizadas, mientras que el origen del Cd y Cu puede tener su origen en una antigua explotación minera de Cu, ubicada aguas arriba del río Mera, y también en la actividad agrícola. A pesar de que Cr, Ni, Co fueron los elementos con un Factor de Enriquecimiento (EF) e un índice de geo-acumulación (Igeo) más elevado, el riesgo ecológico individual (E<sub>r</sub><sup>i</sup>) fue mayor para Ni y Cd. Las zonas que presentaron mayor riesgo ecológico global (RI) fueron: la ensenada de Esteiro, Mera y zona media de la Ría.

El capítulo cuarto avanza en la dinámica espacio-temporal de los procesos que regula el comportamiento geoquímico del Fe, Mn y elementos tóxicos en los suelos de las marismas. Para ello se estudiaron cuatro perfiles,

dos de la marisma baja y dos de la marisma alta, en dos periodos de año (invierno y verano). En las muestras se realizó una extracción secuencial de las formas geoquímicas más relevantes de los metales traza. La distribución de la fracción reactiva (fracciones  $\Sigma F1 \dots F6$ ) de cada elemento mostró claras diferencias en cuanto a su comportamiento geoquímico. Así, por ejemplo, el Cr apenas se incorpora en la fracción pirítica, mientras que el Cu se piritiza intensamente. Estos resultados sugieren que los modelos predictivos además de las propiedades y composición de los suelos y sedimentos deben tener en consideración las afinidades geoquímicas de cada elemento. En este sentido, los resultados muestran que un porcentaje elevado de la fracción reactiva de cada metal se encuentra asociado a los oxihidróxidos de Fe de bajo orden de cristalinidad y fácilmente reducibles. En un escenario actual de incremento del nivel del mar, el aumento del encharcamiento puede conducir a su disolución reductiva y la consiguiente liberación al medio acuático de los metales tóxicos asociados.

Finalmente, el capítulo quinto, parte de la idea central: los suelos de las marismas son auténticos reactores químicos, en donde la síntesis de la pirita ( $FeS_2$ ) es uno de los principales productos. Por ello, se estudió su concentración, tamaño, morfología y su potencial movilidad en el sistema marisma-ría, incluyendo parámetros hidrodinámicos. El framboide fue la textura dominante en suelos y sedimentos de la zona interna y media y los cristales aislados en la zona externa de la Ría. Los resultados muestran que los suelos de la marisma baja es el ambiente en donde se concentra la mayor cantidad de Fe pirítico, pero no con el mayor número de piritas, debido fundamentalmente a que en estos suelos las piritas forman framboides de gran tamaño. Por ello, la cantidad de piritas framboidales no es un buen indicador de las condiciones redox en sedimentos marinos recientes. Por otra parte, la morfología de los cristales de pirita mostró cristales con vértices y caras mal definidos y con claros signos de degradación, lo que sugiere que una parte de las piritas presentes en la zona interna y media de la Ría proceden del desmantelamiento de las marismas. Esta hipótesis se apoya en el desacoplamiento observado entre el C orgánico y el S pirítico. Finalmente, la salida de las piritas framboidales hacia la zona externa de la Ría parece poco probable debido a la baja energía de la corriente residual y del flujo mareal ( $<0.05 \text{ m s}^{-1}$ ). Por ello, las piritas observadas en la zona externa fueron únicamente cristales aislados, presumiblemente formados *in situ* en condiciones de baja actividad sulfato-reductora.

## SUMMARY

This doctoral dissertation expands the knowledge on the spatio-temporal dynamics of the contents and geochemical forms of Fe, Mn, and trace metal in soils and sediments of the Ria de Ortigueira relative to sources of pollution and marine circulation dynamics.

The first chapter presents the general rationale for the doctoral dissertation project and the proposed hypotheses. The second chapter addresses the most relevant geochemical processes that characterize soils and sediments subjected to sustained flooding and their environmental implications.

Chapter three presents the results of a detailed study on toxic metal contents in sediments and soils of the Ria. Four marsh soils and 117 surface sediment samples were analyzed. A general characterization of samples was performed, and total metal content and content of seven potentially toxic elements (Cr, Ni, Co, Zn, Cu, Pb, and Cd) were determined. Soil and surface sediment quality was assessed using the enrichment factor (EF), the geoaccumulation index (I<sub>geo</sub>), and the potential ecological risk index (RI). Marsh soils were characterized by a neutral to slightly acid pH and by eH values ranging from -51 to 381 mV on the soil surface and from -93 to 183 mV in depth. Sediments showed a slightly alkaline pH (6.8-7.9), redox conditions ranging between anoxic (Eh = -142 mV) and oxic (Eh >400 mV), and highly variable organic C content (0.1-5.8%) and texture. Cr, Ni, and Co were the toxic elements with the highest concentrations relative to reference levels, both in marsh soils and in sediments (soils: Ni=1323, Cr =471, Co=70 mg kg<sup>-1</sup>; sediments: Ni=1080, Cr =567, Co=71 mg kg<sup>-1</sup>).

The correlation and principal component analyses showed that heavy metals Cr, Ni, and Co are associated with the impact of serpentinitized dunite mining, while Cd and Cu may have been originated from an old Cu mine located upstream in the river Mera, as well as from agricultural activity. Although Cr, Ni, and Co were the elements with the highest enrichment factor (EF) and geoaccumulation index (I<sub>geo</sub>), individual ecological risk (E<sub>r</sub><sup>i</sup>) was highest for Ni and Cd. The areas with a higher global potential ecological risk index (RI) were the Esteiro inlet, Mera, and middle section of the Ria.

The fourth chapter delves into the spatio-temporal dynamics of the processes regulating the geochemical behaviour of Fe, Mn, and toxic elements

in marsh soils. To this end, four profiles (two in the lower marshes and two in the upper marshes) were studied in two seasons: winter and summer. Sequential extraction of the most relevant geochemical forms of trace metals was performed on samples. The distribution of the reactive fraction (fractions F1 to F6) of each element showed clear differences in terms of geochemical behaviour. Thus, for example, Cr barely incorporates into the pyritic fraction, while Cu pyritizes intensely. These results suggest that predictive models must take into account the geochemical affinities of each element in addition to soil and sediment composition and properties. In this sense, the results suggest that a high portion of the reactive fraction of each metal is associated with low-crystallinity, easily reducible Fe oxyhydroxides. In the current scenario of rising sea levels, increased flooding can lead to their reductive dissolution and subsequent release of the associated toxic metals into the aquatic environment.

Finally, chapter five is based on the notion that marsh soils are true chemical reactors where synthesis of pyrite ( $\text{FeS}_2$ ) is one of the main products. Thus, its concentration, size, morphology, and potential mobility within the marsh-ria system, including hydrodynamic parameters, were studied. Framboids were the dominant texture in soils and sediments in the inner and middle sections, while isolated crystals dominated the outer section. The results show that lower marsh soils are the environment that concentrates the highest amount of pyritic Fe, although not the one with the highest amount of pyrites, mainly due to the fact that pyrites form large framboids in these soils. Thus, the amount of framboidal pyrites is not a good indicator or redox conditions in recent marine sediments. On the other hand, pyrite crystal morphology showed poorly defined vertices and facets with clear signs of degradation, suggesting that part of the pyrites present in the inner and middle sections of the Ria come from marsh collapse. This hypothesis is supported by the decoupling observed between organic C and pyritic S. Finally, the output of framboidal pyrites towards the outer section of the Ria is unlikely due to the low energy of residual current and tidal flow ( $<0.05 \text{ m s}^{-1}$ ). Therefore, the pyrites observed in the outer section consisted only of isolated crystals, presumably formed *in situ* under low sulfate-reducing activity conditions.

# CAPÍTULO 1

## INTRODUCCION GENERAL





## 1.1 ANTECEDENTES

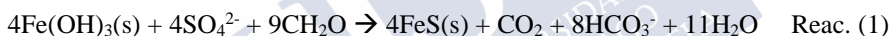
La ría de Ortigueira, también denominada en ocasiones como rías de Ortigueira y Ladrado, se sitúan en la costa septentrional de A Coruña flanqueadas al Este por el Cabo Estaca de Bares y al Oeste por el Cabo Ortegal (Fig. 1), ocupando el sector costero comprendido entre la punta Escada y la punta Barra de Ladrado. Este espacio representa uno de los tramos de la costa gallega ambientalmente mejor conservados, debido a la baja densidad de población. Por ello, fue incluida dentro del Convenio RAMSAR (Lista de humedales de importancia Internacional) el 05/12/1989 (Boletín Oficial del Estado Nº 199, 1982) (BOE nº 110 8/5/90), por su población de aves acuáticas invernantes (Guareschi et al., 2015)



Fig. 1. Humedales españoles incluidos en la lista RAMSAR (Fuente Ministerio para la Transición ecológica y el Reto Demográfico) ([https://www.miteco.gob.es/es/biodiversidad/servicios/banco-datos-naturaleza/informacion-disponible/ramsar\\_descargas.aspx#prettyPhoto](https://www.miteco.gob.es/es/biodiversidad/servicios/banco-datos-naturaleza/informacion-disponible/ramsar_descargas.aspx#prettyPhoto))

La ría de Ortigueira también forma parte de la propuesta de Galicia para la Red Natura 2000 (ES1110001 Ortigueira -Río Mera). También están incluidas en el Catálogo de Espacios Naturales en Régimen de Protección General de la Xunta de Galicia y figuran como Zona de Especial Importancia para las Aves (ZEPA) de acuerdo con la Directiva Aves (Dir. 79/409 CEE).

En los ambientes de transición marino-terrestre los suelos y sedimentos están sometidos a cambios notables en los procesos biogeoquímicos. El encharcamiento conduce en un primer momento al paso de condiciones óxicas  $E_h > 400\text{mV}$  a subóxicas  $E_h 400 - 200\text{ mV}$ . Esta transición geoquímica implica la reducción de los óxidos e hidróxidos de Fe/Mn y la consiguiente liberación a la capa de agua de los elementos adsorbidos y coprecipitados con ellos como son los elementos traza. Sin embargo, este proceso puede ser atenuado si al mismo tiempo se produce la sulfato reducción según la reacción (1) como sugieren Carignan & Nriagu (1985).



Los metales divalentes liberados al agua intersticial por la reducción de los oxihidroxidos de Fe y Mn pueden desplazar al Fe de los monosulfuros de hierro (FeS), formando sulfuros metálicos insolubles según la reacción (2), reacción que ocurre en cuestión de minutos u horas (DiToro et al., 1990; DiToro et al., 1992):



Si esto ocurre, se reduce de manera significativa la movilidad, biodisponibilidad y toxicidad de los metales divalentes. En este sentido el modelo desarrollado por (DiToro et al., 1990; DiToro et al., 1992) predice que si en el sedimento la concentración de FeS ( $\mu\text{moles/g}$  de FeS denominados como acid volatile sulfide- AVS) que representan  $\Sigma\text{FeS}$  amorfo, FeS,  $\text{Fe}_3\text{S}_4$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , es mayor a al sumatorio de los metales divalentes (SEM, simultaneous extracted metals) extraídos con disoluciones ácidas débiles (habitualmente HCl 1 o 3 M) el sistema no presenta toxicidad para los macroinvertebrados, es decir si

$[\Sigma\text{SEM}]/[\text{AVS}] < 1$  o  $[\Sigma\text{SEM}] - [\text{AVS}] \leq 0$  el sedimento no presenta toxicidad aguda para organismos bentónicos (DiToro et al., 1992). Esta idea fue incluso incorporada por la EPA con el fin de evaluar la calidad, biodisponibilidad y toxicidad de metales en sedimentos en los métodos EPA-821-R-91-100, EPA-600-R-02-011 (Allen et al., 1991; Berry, 2003).

Este modelo fue posteriormente fuertemente criticado fundamentalmente porque la fracción AVS es una fracción muy inestable y su concentración muy variable en periodos cortos de tiempo (Otero, 2000; Morse & Rickard, 2004). Por ejemplo, en las marismas gallegas donde la concentración de AVS es reducida (Otero, 2000; Otero & Macías, 2002), su concentración está sujeta a fuertes cambios espaciales y temporales, siendo más relevante la pirita ( $\text{FeS}_2$ ), que puede incluir en su composición cantidades importantes de metales traza (Huerta-Díaz & Morse, 1992; Otero & Macías, 2002; Otero et al., 2009)

Por lo tanto, la adsorción de los oxihidroxidos de Fe y Mn en condiciones óxicas, la coprecipitación con los sulfuros de Fe en medios anóxicos puede ser considerados como las dos fracciones o componentes más relevantes en cuanto al control de la movilidad de los metales divalentes (Fortin et al., 1993)

La reactividad de las formas de Fe(III) ante la sulfato reducción por microorganismos suele seguir la siguiente secuencia:  $\text{FePO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  > ferrihydrite ( $\text{Fe}_{10}\text{O}_{14}(\text{OH})_2$ ) > iron hydroxide ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) > lepidrocrocite ( $\gamma\text{-FeO}(\text{OH})$ ) > goethite ( $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$ ) (Kristensen et al., 2017)

En la zona de transición óxicas anóxica característicos de los ambientes de marismas (oxic-anoxic transition zone OATZ), algunos trabajos apuntan que habría mayor movilización de metales traza divalentes, debido a que en estas condiciones geoquímicas no existe en el sistema un componente eficiente para su retención (Carignan & Nriagu, 1985).

En esta Tesis se llevará a cabo un estudio detallado de la composición y características geoquímicas de los sedimentos y suelos de la ría de Ortigueira, incluyendo: condiciones redox, ácido-base, la concentración total de metales traza y su fraccionamiento en las fracciones geoquímicas más relevantes (cambiable, asociado a carbonatos, óxidos e hidróxidos de Fe/Mn, sulfuros). Adicionalmente se identificarán las principales fuentes de contaminación (puertos, pueblos, canteras) y se llevará un estudio de la dinámica de las corrientes mareales dentro de la ría con el fin de establecer la relación entre ambientes sedimentarios y distribución de contaminantes. Pero al ser un ambiente único por su geología el estudio de la variabilidad, dinámica e interacción de los metales entre los suelos de marismas y rías es una base importante para el conocimiento de la geoquímica en ambientes marinos costeros.

## 1.2 TRABAJOS PREVIOS

Los ambientes sedimentarios marinos como son rías, estuarios o lagunas son medios altamente productivos y en ellos se les confiere un alto interés económico y ambiental (Costanza et al., 1997).

No obstante, el aspecto ambiental más singular de la zona de estudio es su litología. El denominado Complejo alóctono de Cabo Ortegal está formado por rocas ultrabásicas serpentinizadas, piroxenos, eclogitas, granulitas, anfibolitas (IGME, 2019) y ha sido objeto de múltiples estudios geológicos tanto por universidades españolas como extranjeras (e.g. universidad holandesa de Leiden). Más recientemente se han iniciado estudios geoquímicos de la influencia del entorno geológico sobre los sedimentos de la Ría (Otero, 2000). Especial atención se le ha prestado al comportamiento geoquímico del Cr y del Ni debido a su elevado contenido en las dunitas serpentinizadas. Estos estudios han puesto de manifiesto que los suelos de las marismas que presenta en su cuenca de recepción dunitas serpentinizadas presentan un claro enriquecimiento en Cr y Ni (Otero, 2000; Otero & Macías, 2003). En lo que se refiere a los sedimentos el número de trabajos es menor que el realizado en otras rías de Galicia. (Prego et al., 2014)

encuentra también una clara influencia del Complejo alóctono de Cabo Ortegal sobre el contenido de metales traza en los sedimentos de esta Ría.

### 1.3 OBJETIVOS E IMPORTANCIA

La ría de Ortigueira debido a las razones anteriormente expuestas ofrece una oportunidad excelente para el estudio sobre la movilidad y biodisponibilidad de los elementos traza en medios sedimentarios costeros. Por ello este trabajo se plantea

Objetivos básicos:

1) Conocer con detalle las propiedades, composición y calidad ambiental de suelos y sedimentos de la ría de Ortigueira.

2) Conocer las variables ambientales que definen la distribución del contenido de los metales traza y sus formas geoquímicas en la ría de Ortigueira. Se considerará el efecto, intensidad de la inundación y el efecto de la dinámica, las corrientes marinas (flujo, reflujo y corriente residual).

3) Determinar la calidad de los suelos y sedimentos en relación al contenido y toxicidad de los elementos traza.

4) Avanzar en el conocimiento de las interrelaciones entre sistema marisma-ría en cuanto al flujo y distribución del material sedimentario.

## BIBLIOGRAFÍA

- Allen, H., Fu, G., Boothman, W., Di Toro, D. M., & Mahony, J. D. (1991). Draft analytical method for determination of acid volatile sulfide in sediment. Environmental Research Laboratory, 22. Retrieved from EPA.
- Berry, W. J. (2003). Procedures for the derivation of equilibrium partitioning sediment benchmarks (ESBs) for the protection of benthic organisms. Retrieved from [purl.access.gpo.gov](http://purl.access.gpo.gov)
- Boletín Oficial del Estado N° 199. (1982). Disposición general Inclusión de España en RAMSAR. Madrid: Estado Español.
- Carignan, R., & Nriagu, J. (1985). Trace metal deposition and mobility in the sediments of two lakes near Sudbury, Ontario. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49(8), 1753-1764. doi:10.1016/0016-7037(85)90146-2
- Costanza, R., D'Arge, R., de Groot, R., Farber, S., Grasso, M., Hannon, B., Naeem. (1997). The value of the world's ecosystem services and natural capital. (387), 253 - 260. doi:10.1038/387253a0
- DiToro, D. M., Mahony, J. D., Hansen, D. J., Scott, K. J., Hicks, M. B., Mayr, S. M., & Redmond, M. S. (1990). Toxicity of cadmium in sediments: The role of acid volatile sulfide. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 9(12), 1487-1502. doi:10.1002/etc.5620091208.
- DiToro, D., Mahony, J., Hansen, D., Scott, C., & Ankley, G. (1992). Acid volatile sulfide predicts the acute toxicity of cadmium and nickel in sediments. *Environ. Sci. Technol*, 26, 96-101. doi:10.1021/es00025a009
- Fortin, D., Leppard, G. G., & Tessier, A. (1993). Characteristics of lacustrine diagenetic iron oxyhydroxides. *Geochimica et*

Cosmochimica Acta, 57, 4391-4404. doi:10.1016/0016-7037(93)90490-N

Guareschi, S., Velasco, J., Sánchez-Fernández, D., Picazo, F., Carbonell, J., Bruno, D., & Abellán, P. M. (2015). Interés de conservación de los humedales Ramsar de España peninsular a través de sus comunidades de coleópteros acuáticos. Zaragoza: Monografías electrónica SEA. Sociedad Entomológica Aragonesa. Retrieved from <http://www.sea-entomologia.org/monoelec.html>

Huerta-Díaz, M., & Morse, J. (1992). Piritization of trace metals in anoxic marine sediments. *Geochim Cosmochim Acta*, 56, 2681-2702. doi:10.1016/0016-7037(92)90353-K

IGME. (2019). <http://info.igme.es/visor/>. (S. w. IGME, Productor) Obtenido de <http://info.igme.es/catalogo/catalog.aspx?catalog=2&shim=true&shdt=false&shtb=true&shtp=false&shfp=false&shsf=false&shfo=false&master=infoigme&lang=spa>: <http://info.igme.es/visor/>

Kristensen, E. C., Otero, X., Marchand, C., Ferreira, T., & Rivera-Monroy, V. (2017). Biogeochemical Cycles: Global Approaches and Perspectives. En *Mangrove Ecosystems: A Global Biogeographic Perspective* (págs. 163-209). Springer International Publishing.

Morse, J., & Rickard, D. (2004). These measurements have implications for metal toxicity but lack consistent definition. *Environ. Sci. Technol.*, 38(7), 131A-136A. doi:10.1021/es040447y

Otero, X. L. (2000). *Biogeoquímica de Metales Pesados en Ambientes Sedimentarios Marinos*. Santiago de Compostela: USC Tesis PhD.

- Otero, X. L., & Macías, F. (2002). Fraccionamiento de Fe en Fluvisoles de las marismas de la Ría de Ortigueira (Galicia). *Edafología*, 9(3), 257-272.
- Otero, X. L., & Macías, F. (2002). Variation with depth and season in metal sulfides in salt marsh soils. *Biogeochemistry*, 61, 247-268. doi:10.1023/A:1020230213864
- Otero, X. L., Calvo de Anta, R., & Macías, F. (2009). Iron geochemistry under mussel rafts in the Galician ria system (Galicia-NW Spain). *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 81, 83-93. doi:10.1016/j.ecss.2008.10.006
- Otero, X., & Macías, F. (2003). Sapatial variation in pyritization of trace metals in salt-marsh soils. *Biogeochemistry*, 62, 59-86. doi:10.1023/A:1021115211165
- Prego, R., Caetano, M., Ospina-Alvarez, N., Raimundo, J., & Vale, C. (2014). Basin-scale contributions of Cr, Ni and Co from Ortegá Complex to the surrounding coastal environment (SW Europe). *Science of Total Environment*, 468-469, 495-504. doi:10.1016/j.scitotenv.2013.08.036

## **CAPÍTULO 2**

# **GEOQUÍMICA DE SISTEMAS INUNDADOS**





## 2.1 RÍAS GALLEGAS

Galicia es una de las comunidades Autónomas con mayor longitud de costa y, desde el punto de vista geomorfológico, uno de los litorales más complejos de la Península Ibérica, en donde las Rías son su rasgo más singular (Otero, 2000). Las Rías son, por tanto, un elemento intrínseco del litoral gallego, que apenas encuentra parangón en otras partes del Mundo; hasta tal punto que el propio término *Ría*, es una palabra gallega que el geomorfólogo alemán Von Richthofen (1886) introdujo en la literatura internacional. No obstante, el origen y formación de las rías gallegas fue objeto de muchos estudios y controversias (Méndez & Rey, 2000).

La Real Academia de Ciencias Exactas, Física y Naturales de España, define el término como: *“valle fluvial hundido, desarrollado en una costa rocosa, sumergido como consecuencia de un ascenso relativo del nivel del mar. Presenta forma de embudo con entradas profundas. La sección transversal tiene forma de arista y fondo plano, excepto hacia la cabecera, en donde tiene forma de “V”. La mayor parte de su superficie presenta condiciones marinas, con oleaje que controla la distribución de los sedimentos (arenas en las áreas más someras, y lutitas en las más profundas). Solamente en la desembocadura de los ríos que fluyen a la ría se dan procesos propios de estuario.”* (Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales de España, 2013)

Pero, además de la clásica definición que recoge la Real Academia, para expresar un tipo de costa caracterizada por la existencia de un valle ocupado por el mar establecida por Von Richthofen, desde principios del siglo pasado diferentes investigadores españoles como Torres Enciso, Parga Pondal y extranjeros como Pannekoek de la escuela holandesa o Nonn de la escuela francesa han tratado de explicar su evolución geológica. La mayor parte de los autores coinciden en diferenciar tres tipos de rías: altas, centrales y Baixas. La Ría de Ortigueira formaría parte de las rías Altas que corresponde a la tipología

de ría que Nonn definió como *ría-embudo* y que corresponde a un valle ocupado por la transgresión marina, después de la última glaciación (Nonn, 1966; Pannekoek, 1970).

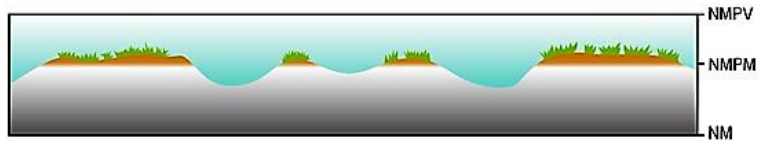
## 2.2 MARISMAS

La RAE define a las marismas como “Terreno bajo y pantanoso que inundan las aguas del mar”. Son depósitos sedimentarios fangosos formados por la interacción entre los sistemas fluviales y la marea quienes modelan su fisiografía. La vegetación es abundante y propia de ambientes salinos (Espinar, 2009).

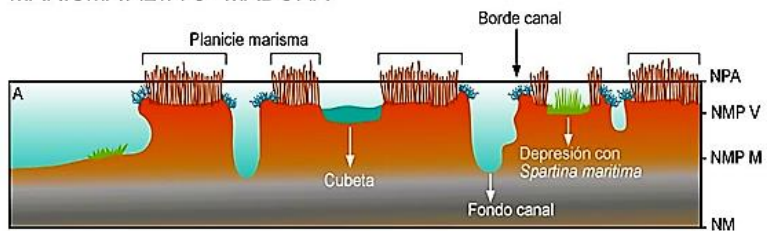
La acumulación de sedimentos en ambientes de marismas se producen por varios factores como son : 1) la baja energía mareal que favorece el proceso de sedimentación de las partículas, 2) la erosión que genera movilidad de partículas que se sedimentan y se agrupan, consolidándose en bajamar y que son arrastradas en pleamares, 3) la vegetación pionera, destacando el papel de (*Spartina maritima*) que ayuda a consolidar el sedimento atrapado entre los tallos y hojas, disminuyendo la energía mareal y añadiendo materia orgánica al sedimento (Benito Iza & Onaindia Olade, 1989).

Las partículas sedimentadas son en su mayoría de tamaño limo y de procedencia continental Su paulatina acumulación conduce a un incremento progresivo de la altura de la zona intermareal, llegando a superar el nivel medio de las pleamares (NMP). La interacción entre la vegetación marismeña, las aguas continentales y la marea les confiere a las marismas una diversidad de formas fisiográficas como son canales, bordes de canal, lagunazos salinos (Fig. 1) (Benito Iza & Onaindia Olade, 1989).

MARISMA BAJA O "PIONERA"



MARISMA ALTA O "MADURA"



SECCIÓN LONGITUDINAL

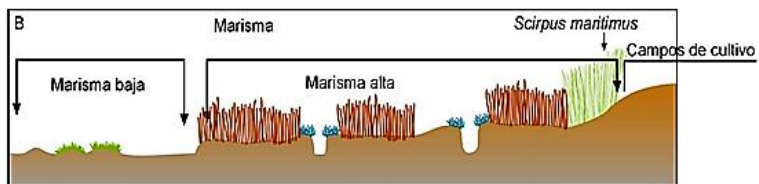


Fig. 1 Sección transversal de la marisma baja y alta, mostrando sus principales formas fisiográficas (Otero, 2000).

NPA - Nivel pleamares astronómicas.  
 NMPV- Nivel medio pleamares vivas.  
 NMPM- Nivel medio pleamares muertas.  
 NM- Nivel medio.

La fisiografía de la marisma ejerce una gran influencia sobre la velocidad de drenaje y tiempo de inundación de la pleamar. Así, por ejemplo, la marisma baja, con una elevación inferior al nivel medio de las pleamares muertas (NMPM) queda inundada por más de 400

pleamares al año y el tiempo de inundación será de 2600 horas, mientras que si la elevación es igual al nivel medio de las pleamares vivas (NMPV), como ocurre en buena parte de la marisma alta, solo son cubiertas por 50 pleamares y el tiempo de inundación se reduce a 400 horas, dato destacado en el trabajo de (Otero, 2000). Esta variabilidad en el tiempo de encharcamiento conduce a una variabilidad en los procesos redox de los suelos (Fig. 2) que a su vez condiciona la distribución de las comunidades vegetales en la marisma (Sánchez et al., 1998; Espinar, 2009).

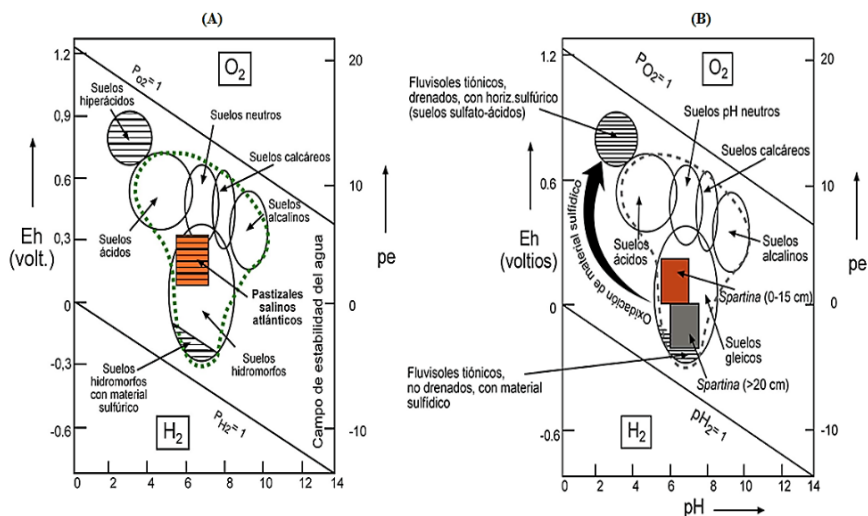


Fig. 2 condiciones Eh-pH de los suelos sobre los que se asienta el pastizal salino atlántico (A) y el *spartinal* (B) (Otero & Macías, 2009, citado en Espinar, 2009).

Los pastizales salinos atlánticos es la formación vegetal dominante en la marisma alta (Espinar, 2009) y su crecimiento está controlada por las condiciones Eh-pH (subóxicas a anóxicas) y los periodos de inundación. Los pastizales salinos atlánticos se desarrollan en suelos de textura arcillosa a franco arenosa, con contenido de 7 a 25% de materia orgánica, condiciones subóxicas (Eh 100 a 300 mV) (Fig. 2) donde se

produce la reducción de los óxidos e hidróxidos de Fe y Mn, pero no se alcanza la reducción del sulfato (Espinar, 2009)

Las monocotiledóneas como son las especies del género *Juncus*, *Scirpus maritimus* o *Spartina maritima* son capaces de transportar el aire desde su parte aérea hasta las raíces y a través de éstas a la rizosfera donde se generan microambientes oxidantes. Para ello se valen de un tejido muy poroso denominado arénquima. Las dicotiledóneas, como *Halimione portulacoides*, carecen de este tejido, ocupando suelos que presenten un horizonte superficial bien aireado (con condiciones óxicas) como son los bordes de los canales (Espinar, 2009).

La marisma baja se encuentra por debajo del NMPM, sus suelos son fuertemente reducidos con presencia de vegetación de tipo herbáceas rizomatosas pioneras como *Spartina maritima* (Fig.1, 2B), que coloniza zonas intermareales con condiciones de alta salinidad y anóxicos.

La marisma alta se encuentra situado por encima del NMPV presentan una cobertura vegetal bien desarrollada, son suelos con un grado de aireación mayor que los de las marismas bajas por su rápido drenaje. La vegetación presente es Juncal, está formada por las especies (*Limonio serotini Juncetum maritimae subass. typicum*, *Limonio serotini-Juncetum maritimi subass. juncetosum gerardi*, *Agrostio stolonifera-Juncetum maritimae*) y *Halimione portulacoides* (Sánchez et al., 1998; Espinar, 2009).

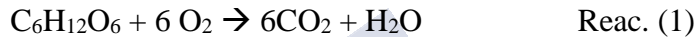
### **2.3 FACTORES QUE INTERVIENEN EN LA RETENCIÓN DE METALES TRAZA EN MEDIOS SEDIMENTARIOS MARINOS**

#### **2.3.1. Materia Orgánica (MO)**

En ambientes sedimentarios marinos la materia orgánica juega un papel importante en los procesos biogeoquímicos como fuente fundamental de electrones y que en esencia es la que permite el

desarrollo de todas las reacciones redox que caracterizan a suelos y sedimentos marinos (Otero, 2000). Los procesos de oxidación de MO se dan con el oxígeno en ambientes bien aireados y con otros aceptores de electrones como pueden ser  $\text{NO}_3^-$ , Mn (IV), Fe (III),  $\text{SO}_4^{2-}$  en suelos inundados anóxicos.

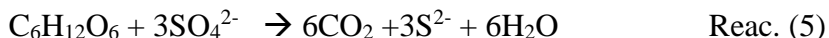
El proceso de oxidación esquematizados en las reacciones ordenados de mayor a menor energía libre, el proceso comienza con la oxidación aerobia de la materia orgánica en un medio de condiciones óxicas ( $E_h > 350\text{mV}$ ) (reacción 1).



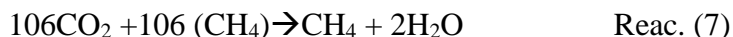
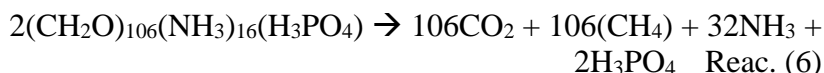
No obstante, el oxígeno en suelos encharcados y ricos en materia orgánica se agotan en un periodo corto de tiempo (18-36 horas), (Turner & Patrick, 1968). Una vez agotado o incluso con concentraciones reducidas de  $\text{O}_2$  (<4%) el sistema pasa a condiciones *subóxicas* ( $E_h$ : 350- 100 mV) que se inicia con la reducción del nitrato (reacción 2), la cual resulta poco relevante en el medio marino debido a la baja concentración de nitrato en las aguas del mar (<0,5 mg l<sup>-1</sup>). Agotados el nitrato el sistema evoluciona hacia la reducción de los  $\text{MnO}_2$  (reacción 3) y seguidamente la reducción de los óxidos /oxihidroxidos de Fe (reacción 4) (Mitsch & Gosselink, 1993).



Agotados los oxihidróxidos de Fe amorfos el suelo adquiere condiciones anóxicas que se caracterizan fundamentalmente por la reducción del sulfato marino (reacción 5).



En algunas ocasiones los medios marismenños pueden llegar a alcanzar la metanogénesis (reacciones 6 y 7), pero este proceso es menos relevante en las marismas costeras que en las de agua dulce debido a la elevada concentración de sulfato en el medio (Kirk, 2004; Vaughan & Wogelius, 2013).



### 2.3.2 Los oxihidróxidos de Fe

El Fe juega un papel importante en la biogeoquímica de la mayoría de los sedimentos y suelos intermareales por la implicación del Fe reactivo en los procesos redox. Gran parte del Fe que llega a los sedimentos esta como Fe(III) oxihidróxidos. Los oxihidróxidos presentan una reactividad frente a la reducción microbiana según la secuencia: fosfato de hierro ( $\text{FePO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) > ferrihidrita ( $\text{Fe}_5(\text{OH})_8\text{H}_2\text{O}$ ) > lepidocrocita ( $\gamma\text{-FeO}(\text{OH})$ ) > goethita ( $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$ ) (Fischer & Pfanneberg, 1984; Kristensen et al., 2017).

Los oxihidróxidos de Fe, son muy abundantes en los suelos y pueden estar presentes en diferentes formas minerales. Estas formas minerales pueden presentar grados de cristalinidad y superficie específica muy diferentes, lo cual influye sustancialmente en su reactividad (Tabla 1).

Tabla 1 Reactividad, punto cero de carga (PZC), vida media, morfología de óxidos e oxihidroxidos de Fe y pirita

Especie	Composición <sup>(1)</sup>	Color	Morfología/ sistema cristalino	Vida media <sup>(2)</sup>	pH <sup>(3)</sup> punto cero de carga	Área <sup>(3)</sup> específica (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Reactividad (yr <sup>-1</sup> )
Ferrhidrita	Fe <sub>3</sub> (OH) <sub>8</sub> ·4H <sub>2</sub> O	Pardo rojizo	Esférica/ Romboédrico	2.8 horas	8.1 (7.9-8.7) <sup>(5)</sup>	600	500-2200
Lepidocrocita	(γ-FeO(OH))	Anaranjado	Laminas alargadas/ ortorrómbico	<3 días	5.4-7.3 (7.4-7.7) <sup>(5)</sup>	15-260	85-557
Goethita	α-FeOOH	Amarillo/ocre	Agujas o listonado/ Ortorrómbico	11.5 días	7.3 (7.3-8) <sup>(5)</sup>	75 28-91	4-22
Hematita	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Rojo	Laminas hexagonales/ Hexagonal	31 días	8.5 (8.3-9.5) <sup>(5)</sup>	85 22	1-12
Magnetita	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Negro	Cúbica/cúbico	150 años	6.2 (6.4-8) <sup>(5)</sup>	85	10 <sup>2</sup> - 4

Fuente: (1) Acevedo-Sandoval et al., (2004), (2) Canfield et al., (1992), (3) Rodriguez et al., (2007) ; (4) Kristensen (2017); (5) Kosmulski, (2016)

La ferrihidrita ( $\text{Fe}_5(\text{OH})_8\text{H}_2\text{O}$ ) es un hidróxido de Fe de muy baja cristalinidad y elevada superficie específica, lo que le confiere una elevada reactividad, siendo por ello una forma de Fe (III) fácilmente reducible por las bacterias reductoras del Fe (Canfield et al., 1992).

La lepidocrocita se presenta en ambientes con alternancia redox como son las marismas. Se forma por oxidación del  $\text{Fe}^{2+}$  que drena del interior y es oxidado en los canales. Es también considerado un oxihidroxido de Fe de baja cristalinidad y fácilmente reducible (Canfield et al., 1992).

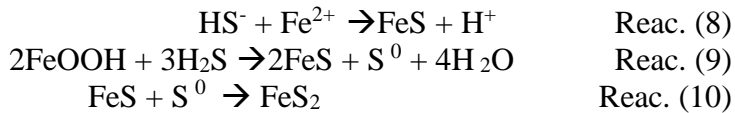
La goethita, que es el mineral más común de los óxidos e hidróxidos de Fe en suelos de clima húmedo, templado, mientras que la hematita es un óxido típico de zonas de clima cálido tropical. (Acevedo-Sandoval et al., 2004). Ambos minerales son formas cristalinas y de baja superficie específica lo que limita la reducción por parte de las BRFe (Canfield et al., 2005)

### **2.3.3 Sulfato reducción.**

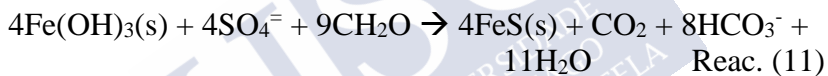
La reducción del sulfato, junto con la reducción de los oxihidróxidos de Fe, son los dos procesos redox a través de los cuales se oxida la mayor parte de materia orgánica en los suelos y sedimentos costeros (Howarth, 1984; Thamdrup et al., 1994).

La sulfato reducción es realizada por microorganismos anaerobios estrictos como son las especies de los géneros *Desulfovibrio*, *Desulfomonas* y *Desulfotomaculum* (Wiebe et al., 1981; Reddy et al., 1986; citados en Otero 2000). El  $\text{H}_2\text{S}$  formado como producto de la sulfato reducción tiene importantes implicaciones ambientales, entre ellas el control de la solubilidad de los metales a través de la formación de sulfuros metálicos. La pirita es el producto de la sulfato-reducción termodinámicamente más estable (Howarth, 1984).

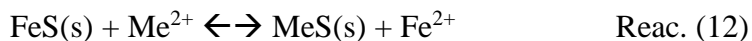
El H<sub>2</sub>S reacciona con el Fe<sup>2+</sup> o con los oxihidróxidos de Fe para precipitar sulfuros de Fe metaestables (FeS, reacción 8,9) y pirita (FeS<sub>2</sub>, reacción 10) (Berner, 1970; Berner, 1984)



El proceso de inundación en los suelos y sedimentos de las marismas puede conducir en un primer momento al paso de condiciones óxico a subóxicas lo que supone una liberación a la capa de agua de iones de metales pesados que se encontraban adsorbidos en los oxihidróxidos de Fe y Mn. Sin embargo, este proceso se puede ver atenuado si al mismo tiempo se produce la sulfato-reducción, que forma monosulfuros de Fe (FeS) (Carignan & Nriagu, 1985)



Los metales divalentes pueden desplazar al Fe del monosulfuro de Fe (FeS) formando sulfuros metálicos insolubles por su bajo producto de solubilidad, según la reacción (12), la cual puede ocurrir en cuestión de minutos u horas (DiToro et al., 1990; DiToro et al., 1992)



Los sulfuros de Fe metaestables (mackinawita y greigita) junto con los sulfuros ( $\Sigma\text{HS}^-$ ) son denominados AVS (Acid Volatile Sulfide) y contribuyen, al menos temporalmente, a reducir de manera significativa la movilidad y toxicidad de los metales divalentes en los sedimentos marinos anóxicos. Si su concentración es superior al sumatorio de los metales divalentes extraídos con disoluciones ácidas débiles (HCl 1 a 3M) el sistema no presenta toxicidad para los macroinvertebrados por metales pesados. Este modelo fue muy difundido en los años 90 del

siglo pasado e incluido por la EPA (EPA-821-R-91-100, 1991; EPA-600-R-02-011, 2005) con el fin de evaluar la calidad, biodisponibilidad y toxicidad de metales en sedimentos.

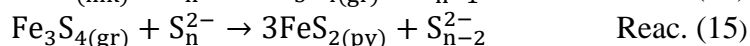
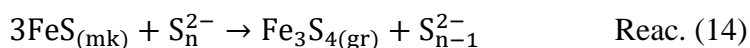
La concentración de AVS está sujeta a fuertes cambios espaciales y temporales que dependen de los suelos donde se originan (Otero et al., 2000a; Otero & Macías, 2001), esto supone mayor relevancia a otras fracciones como la pirita ( $\text{FeS}_2$ ) la cual puede incluir en su composición cantidades importantes de metales traza (Huerta-Díaz & Morse, 1992).

### 2.3.4 La pirita y su papel en la geoquímica de los sedimentos

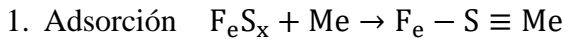
La formación de la pirita ( $\text{FeS}_2$ ) implica la formación previa de otros sulfuros como pueden ser mackinawita ( $\text{FeS}$ ), greigita ( $\text{Fe}_3\text{S}_4$ ) o polisulfuros ( $\text{S}_n\text{S}^-$ ) (Lan & Butler, 2014; Picard et al., 2018). La pirita comienza su formación con la reacción del sulfuro de hidrógeno ( $\text{HS}^-$ ) y el ion ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ ) para formar el sulfuro de hierro(aq) y posteriormente un sólido con estequiometría cercana al bisulfuro de hierro ( $\text{Fe}(\text{HS})_2$ ) (Rickard, 1997), siendo su evolución a  $\text{FeS}$  amorfo casi instantáneo, y subsecuentemente en horas se transforma el  $\text{FeS}$  desordenado a mackinawita  $\text{FeS}_{(\text{mk})}$  ordenada. Esta reacción que da lugar a la precipitación de mackinawita puede ser expresada en la reacción 13, a un pH próximos a 7.



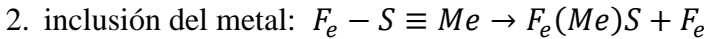
La  $\text{FeS}_{(\text{mk})}$  en presencia de polisulfuros  $\text{S}_n^{2-}$  (reacciones 14,15) forma pirita cristalina en estructuras euhedrales o framboidales (Berner, 1967; Rickard, 1970; Wilkin & Barnes, 1997; Lan & Butler, 2014).



El secuestro de metales pesados tóxico por parte de los diferentes tipos de sulfuros de Fe a través de mecanismos (Morse & Luther, 2000; Rickard, 2012). como:

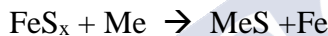


Donde el  $FeS_x$  puede ser pirita o mackinawita, Me es el metal traza y  $Fe - S \equiv Me$ , es el producto de la quimisorción.



Donde el  $Fe(Me)S$  es el metal unido a la estructura de sulfuro por sustitución de Fe ó S.

3. Reacción intercambio de metal



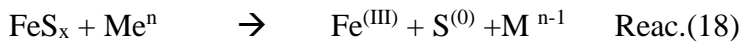
Donde la sustitución del Fe en el sulfuro se lo realiza por un metal generalmente divalente (DiToro et al., 1990; DiToro et al., 1992).

4. Coprecipitación



Las reacciones 16 y 17 muestran la reacción del sulfuro producido por la disolución de la pirita o mackinawita con el metal Me, para precipitar como sulfuro, siempre que la solubilidad del nuevo sulfuro sea mucho menor que la solubilidad de mackinawita y pirita.

5. Reacciones redox de superficie.



Las reacciones 18 y 19 muestran como la superficie de la pirita y mackinawita se oxida frente a la reducción de especies metales, si estas

especies reducidas son más insolubles se incorporan al crecimiento de la pirita. (Rickard, 2012)

La pirita biogénica puede tener dos orígenes: singenético y diagenético. Las piritas singenéticas se forman en la interfaz óxico-anóxica de la columna de agua que acaban depositándose en la superficie del sedimento por gravedad. Las piritas diagenéticas se forman directamente en el sedimento (Fig. 3) (Liu et al., 2019).

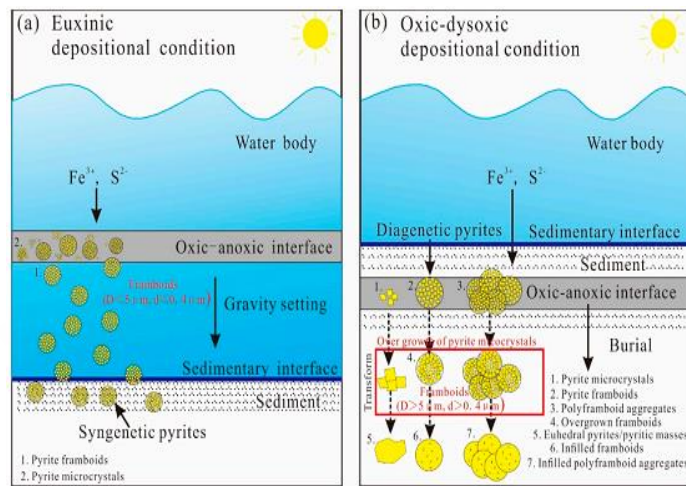


Fig. 3. (a) Mecanismo de formación de pirita singenética en condiciones de depósito euxínico (b) mecanismo de formación de piritas diagenéticas tempranas bajo las condiciones de depósito óxico-subóxico (Liu et al., 2019).

La oxidación de las piritas framboidales por cambio de condiciones anóxicas a óxicas/subóxicas provocan la disolución de los microcristales que generan huecos en la estructura y el reemplazamiento de microcristales por óxidos de Fe (Urrutia et al., 1987). Los productos de la oxidación de la pirita generan una serie de precipitados de cristalinidad variable como szomolnokita, ( $FeSO_4 \cdot H_2O$ ) y que por deshidratación y oxidación pueden generar ferrihidrita o goethita (Urrutia et al., 1987).

#### 2.4.4 Grado de piritización del Fe (DOP) y grado de piritización de los metales traza (DTMP)

Tanto el DOP como el DTMP, indican el porcentaje del metal reactivo (i.e. no incluido en los silicatos) que se encuentra en la fracción pirítica. El DOP indica la relación entre el Fe pirítico y el Fe reactivo que indica el porcentaje de hierro que puede ser incorporado a la fracción pirítica si las condiciones lo favorecen (Berner, 1970), se calcula:

$$\text{DOP}(\%) = \frac{\text{Fe-py}}{\text{Fe reactivo}} * 100 \quad \text{Ec. (1)}$$

Donde el Fe-py es el Fe asociado a la fracción pirítica, que se obtienen en la fracción F6 de la extracción secuencial (ver capítulo 4) y el Fe-reactivo es la sumatoria de las formas de Fe que se obtienen en las fracciones F1 a F6 (capítulo 4), que incluye además del Fe pirítico, el Fe asociado a los oxihidróxidos de Fe, Fe asociado a los carbonatos e Fe intercambiable (Nóbrega et al., 2013; Guevara et al., 2018).

El grado de piritización de los metales traza (DTMP), que es un término propuesto por (Huerta-Díaz & Morse, 1990) pretende evaluar en qué medida un determinado metal (Me) se encuentra incorporado a la fase pirítica.

$$\text{DTMP}(\%) = \frac{\text{Me-pirítico}}{\text{Me reactivo}} * 100 \quad \text{Ec. (2)}$$

Donde, Me-pirítico es la concentración del metal en la fracción pirítica F6, y Me reactivo es el metal corresponde a la suma de las concentraciones de las seis fracciones extraídas. Con el DOP se establece que el ambiente sedimentario es óxico cuando los valores del DOP son <42%, dióxico o subóxico entre 42 y 55%, anóxico entre 55 y 75% y euxínico cuando el DOP es >75% (León, 2004)

## 2.4 EVALUACIÓN DE LA CONTAMINACIÓN Y RIESGO ECOLÓGICO.

El nivel de contaminación por metales pesados en un ecosistema puede medirse analizando el agua, suelo, sedimento y/o muestras biológicas. Sin embargo, para determinar la extensión de impactos antropogénicos en cierto ecosistema, los análisis de metales pesados en suelos y sedimentos se han convertido en un protocolo que contribuye a dilucidar el grado del impacto contaminante (Chatterjee et al., 2009). Análisis de contaminantes en sedimentos también puede proporcionar información crítica para identificar la contaminación antropogénica del agua (Senten, 1989; Buajan & Pumijumnong, 2010), ya que algunos contaminantes son absorbidos por partículas de grano fino que puede ser resuspendido y depositado continuamente en el bentos (Bastakoti, 2019)

Los factores que determinan la toxicidad de un metal en los sistemas acuáticos dependerán de características del medio (sedimento-agua), las forma en las que está presente el metal (orgánico, inorgánico, soluble...) (Hakanson, 1980) y para su evaluación se han desarrollado múltiples índices de contaminación. Entre los más conocidos están los índices que relacionan la concentración del metal en función de los niveles de fondo o preindustriales de la zona de estudio (EF, Igeo), factores de toxicidad de los metales (Er, RI).

### 2.4.1 Factor de enriquecimiento (EF)

Cuantifica el grado de influencia antropogénica en la concentración de los metales pesados, la fórmula de cálculo fue desarrollada por (Chester & Stoner, 1973) y ha sido muy utilizada desde entonces (Rubio et al., 2000; Islam et al., 2017; Zhu et al., 2017; Ding et al., 2018).

$$EF = \frac{(Me/R)_{muestra}}{(Me/R)_{fondo}} \quad \text{Ec. (3)}$$

Donde  $(Me/R)_{muestra}$  es la relación entre la concentración del metal Me y el elemento de referencia o normalizador R en la muestra, y  $(Me/R)_{fondo}$  es la relación entre la concentración del metal (Me) y el

elemento de referencia o normalizador R en niveles preindustriales o *background*. El elemento de referencia R o normalizador puede ser, Fe, Sc, Ti, Al o Ca todos aceptados para el cálculo del EF (Salomons & Förstner, 1984; Rodríguez-Meza et al., 2009; Islam et al., 2017; Zhu et al., 2017; Huang et al., 2018). Son elementos de origen natural que no se ven afectados por la contribución antropogénica y son los más abundantes en la zona.

Los valores de  $EF \leq 1$  indican niveles próximos a los presentes en la corteza terrestre y  $EF > 1.0$  indica un enriquecimiento antrópico (Islam et al., 2017) y la intensidad del grado de contaminación fue evaluado con los criterios que se recogen en la Tabla 2. (Xu & Gao, 2014; Zhu et al., 2017)

Tabla 2 Relación entre el EF y el grado de contaminación. (Birch & Olmos, 2008)

EF	Grado de contaminación
>1	Origen antropogénico
1.5 - 3	Menor
3 - 5	Moderado
5 - 10	Severo
>10	Muy severa

#### 2.4.2 Índice de geo acumulación ( $I_{geo}$ )

El índice de geo acumulación fue introducido originalmente por (Muller, 1969), para revelar la contaminación por metales pesados considerando el efecto litológico para lo que incluyo dentro de la concentración del fondo ( $B_n$ ) el factor de 1.5. Los valores del índice de geo acumulación ( $I_{geo}$ ) se definen como,

$$I_{geo} = \log_2\left(\frac{C_n}{1.5B_n}\right) \quad \text{Ec. (4)}$$

Donde  $C_n$  es la concentración de un metal (n) y  $B_n$  es la concentración de fondo geoquímico del mismo metal. Los valores de fondo son los mismos que los utilizados para el cálculo del EF (Tabla 3). El rango de Igeo va de la clase 0 ( $I_{geo} \leq 0$ , no contaminado) a 6 ( $I_{geo} > 5$ , extremadamente contaminado) según lo definido por (Muller, 1969). El Igeo considera tanto la influencia de las actividades humanas (Salomons, 1980) en el medio ambiente como los factores que pueden causar cambios en el valor de fondo debido a la diagénesis natural (Ye et al., 2011).

Tabla 3. Descripción de la calidad de suelos y sedimentos de acuerdo con el  $I_{geo}$  (Muller, 1969)

I geo	Categoría	Descripción de la calidad de los sedimentos o suelos
>5	6	Extremadamente contaminado
4 - '5	5	Fuertemente a extremadamente contaminado
3 - '4	4	Fuertemente contaminado
2 - '3	3	Moderadamente a fuertemente contaminado
1 - '2	2	Moderadamente contaminado
0 - 1	1	No contaminado a moderadamente contaminado
<0	0	No contaminado

### 2.4.3 Riesgo ecológico potencial (RI)

Hakanson (1980) desarrolló un método para evaluar los riesgos ecológicos de la contaminación por metales pesados en los sedimentos y posteriormente fueron ampliamente utilizados (Yang et al., 2016). Las fórmulas de cálculo son las siguientes:

$$RI = \sum E_r^i \quad \text{Ec. (5)}$$

$$E_r^i = T_r^i \cdot C_f^i \quad \text{Ec. (6)}$$

$$C_f^i = C_o^i / C_n^i \quad \text{Ec. (7)}$$

Donde  $E_r^i$  es el posible factor de riesgo ecológico de un elemento (i), y  $T_r^i$  es el factor de "respuesta tóxica" a la contaminación de un elemento (i). En este trabajo, los valores de  $T_r^i$  se tomaron como Cd=30; Mn = Zn =1; Cr = 2 y Co = Ni = Cu = Pb=5 (Zhuang, 2014; Yang et al., 2016)  $C_f^i$  es el factor de contaminación individual del elemento (i).  $C_o^i$  es la concentración medida del elemento (i) en los sedimentos, y  $C_n^i$  es la concentración de fondo del elemento (i) en la zona de estudio. La evaluación de RI se realizan en base a los criterios establecidos en la tabla 4.

Tabla 4. Descripción del Riesgo Ecológico

<b>RI</b>	<b>Descripción del riesgo</b>
<b>&lt; 75</b>	Bajo
<b>75 - 150</b>	Moderado
<b>150 - 300</b>	Considerable
<b>≥300</b>	Muy alto

## 2.5 EVALUACIÓN DE LA MOVILIDAD DE LOS METALES

Estos índices relacionan la forma en la que se encuentra el metal asociado al sedimento mediante métodos de extracción secuencial (Baran et al., 2019), y consideran los medios de bajo contenido de COT < 10 g kg<sup>-1</sup> (Baran et al., 2019).

### 2.5.1 Riesgo Ambiental (RAC)

El RAC evalúa la fracción móvil del metal que puede salir de la fracción sólida al agua. La movilidad de los metales se asocia a su disponibilidad y capacidad de salir de las estructuras cristalinas en los

que se encuentra para movilizarse al agua e ingresar en la cadena trófica. La clasificación de RAC y sus criterios se presentan en la tabla 5. De acuerdo con la fórmula de RAC, las fracciones del metal asociado a una fracción intercambiable y de carbonato se considera como asociaciones débiles que revela la movilidad y biodisponibilidad de los metales. El mayor porcentaje de metal en fracción intercambiable y de carbonato revela un mayor riesgo de liberación de metales. Este índice fue sugerido por (Perin et al., 1985) para analizar la movilidad de los metales en sedimentos y ha sido utilizado en trabajos como (Pejman et al., 2017; Zheng et al., 2018).

$$\%RAC = \frac{(\text{Me intercambiable} + \text{Me carbonatos})}{\text{Contenido del metal reactivo}} * 100 \quad \text{Ec. (8)}$$

Tabla 5 Criterios de evaluación del RAC (risk assessment code)  
(Perin et al., 1985)

<b>RI</b>	<b>Descripción del riesgo</b>
<b>&lt; 75</b>	Bajo
<b>75 - 150</b>	Moderado
<b>150 - 300</b>	Considerable
<b>≥300</b>	Muy alto

## BIBLIOGRAFÍA

- Acevedo-Sandoval, O., Cruz-Sánchez, M., Cruz-Chávez, E., & Ortiz-Hernández, E. (2004). El papel de óxidos de hierro en suelos. *Terra Latinoamericana*, 22, 485-497. Retrieved from <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=57311096013>
- Baran, A., Mierzwa-Hersztek, M., Gondek, K., Tarnawski, M., Szara, M., Gorczyca, O., & Koniarz, T. (2019). The influence of the quantity and quality of sediment organic matter on the potential mobility and toxicity of trace elements in bottom sediment. *Environ Geochem Health* 41, 2893–2910. doi:10.1007/s10653-019-00359-7
- Bastakoti, U. (2019). Trace metal dynamics in mangrove sediments within temperate estuaries. New Zealand: Thesis PhD Auckland University of Technology.
- Benito Iza, I., & Onaindia Olade, M. (1989). Estudio de la distribución de las plantas halófilas y su relación con los factores ambientales en la marisma de Mundaka -Urdaibai. implicación en la gestión del medio natural. Retrieved 2019, from <http://www.euskomedia.org/PDFAnlt/naturzale/08/08009116.pdf>
- Berner, R. (1970). Sedimentary pyrite formation. *American Journal of Science*, 268, 1-23. doi:10.2475/ajs.268.1.1
- Berner, R. (1984). Sedimentary pyrite formation: An update. *Geochim. Cosmochim. Acta* 48, 605-615. doi:10.1016/0016-7037(84)90089-9
- Berner, R. A. (1967). Thermodynamic stability of sedimentary iron sulfides. *Amer. J. Sci.* 265, 773-785. doi:10.2475/ajs.265.9.773
- Birch, G., & Olmos, M. (2008). Sediment-bound heavy metals as indicators of human influence and biological risk in coastal water

- bodies. *ICES Journal of Marine Science*, 65(8), 1407–1413. doi:10.1093/icesjms/fsn139
- Buajan, S., & Pumijumnong, N. (2010). Distribution of heavy metals in mangrove sediment at the Tha Chinesuary, Samut Sakhon province Thailand. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2(32), 61 - 77.
- Canfield, D., Kristensen, E., & Thamdrup, B. (2005). The Iron and Manganese Cycles (Vol. 48). *Advances in Marine Biology*. doi:10.1016/S0065-2881(05)48008-6
- Canfield, D., Rainswell, R., & Bottrell, S. (1992). The reactivity of sedimentary iron minerals toward sulfide. *American Journal of Science*, 92(2), 659-683. doi:10.2475/ajs.292.9.659
- Carignan, R., & Nriagu, J. (1985). Trace metal deposition and mobility in the sediments of two lakes near Sudbury, Ontario. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49(8), 1753-1764. doi:10.1016/0016-7037(85)90146-2
- Chatterjee, M., Massolo, S., Sarkar, S., Bhattacharya, A., Bhattacharya, B. D., Satpathy, K., & Saha, S. (2009). An Assessment of Trace Element Contamination in Intertidal Sediment Cores of Sunderban Mangrove Wetland, India for Evaluating Sediment Quality Guidelines. *Environmental Monitoring and Assessment*, 1(150), 307-322. doi:10.1007/s10661-008-0232-7
- Chester, R., & Stoner, J. (1973). Pb in particulates from the lower atmosphere of the eastern Atlantic. *Nature* 245, 27-28. doi:10.1038/245027b0.
- DiToro, D. M., Mahony, J. D., Hansen, D. J., Scott, K. J., Hicks, M. B., Mayr, S. M., & Redmond, M. S. (1990). Toxicity of cadmium in sediments: The role of acid volatile sulfide. *Environmental*

- Toxicology and Chemistry, 9(12), 1487–1502.  
doi:10.1002/etc.5620091208
- DiToro, D., Mahony, J., Hansen, D., Scott, C., & Ankley, G. (1992). Acid volatile sulfide predicts the acute toxicity of cadmium and nickel in sediments. *Environ. Sci. Technol.* 26(1), 96-101.  
doi:10.1021/es00025a009
- Ding, X., Ye, S., Yuan, H., & Krauss, K. W. (2018). Spatial distribution and ecological risk assessment of heavy metals in coastal surface sediments in the Hebei Province offshore area, Bohai Sea, China. *Marine Pollution Bulletin* 131, 655–661.  
doi:10.1016/j.marpolbul.2018.04.060
- EPA-600-R-02-011. (2005). Procedures for the Derivation of Equilibrium Partitioning Sediment Benchmarks (ESBs) for the Protection of Benthic Organisms: Metal Mixtures (Cadmium, Copper, Lead, Nickel, Silver, and Zinc). EPA.
- EPA-821-R-91-100. (1991). Draft Analytical Method for Determination of Acid Volatile Sulfide in Sediment. EPA.
- Espinar, J. L. (2009). *Pastizales Salinos Atlánticos (Glaucopuccinellietalia Maritima)* 1330 (primera ed.). España: Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino. Secretaría Técnica. Retrieved from [http://www.jolube.es/Habitat\\_Espana/documentos/1330.pdf](http://www.jolube.es/Habitat_Espana/documentos/1330.pdf)
- Fischer, W. R., & Pfanneberg, T. (1984). An Improved Method for Testing the Rate of Iron(III) Oxide Reduction by Bacteria. *Zentralblatt für Mikrobiologie*, 139(3), 163-166.  
doi:10.1016/S0232-4393(84)80038-4
- Guevara, P., Otero, X.L., & Bolaños, D. (2018). Fraccionamiento del Fe por tamaño de partícula en suelos y sedimentos de tres Rías de Galicia (NO-España). *Ciencia*, 20, 1-11.  
doi:10.24133/ciencia.v20i1.552

- Hakanson, L. (1980). An Ecological Risk Index for Aquatic Pollution Control – A Sedimentological Approach. *Water Research*, 14(8), 975-1001. doi:10.1016/0043-1354(80)90143-8
- Howarth, R. (1984). The ecological significance of sulfur in the energy dynamics of salt marsh and coastal marine sediments. *Biogeochemistry*, 1, 5-27.
- Huang, K., Luo, X., & Zheng, Z. (2018). Application of a combined approach including contamination indexes, geographic information system and multivariate statistical models in levels, distribution and sources study of metals in soils in Northern China. *PloS one*, 13(2), e0190906. doi:10.1371/journal.pone.0190906
- Huerta-Díaz, M., & Morse, J. (1990). A quantitative method for determination of trace metals in anoxic marine sediments. *Mar Chem*, 29, 119-144. doi:10.1016/0304-4203(90)90009-2
- Huerta-Díaz, M., & Morse, J. (1992). Piritization of trace metals in anoxic marine sediments. *Geochim Cosmochim*, 56(7), 2681-2702. doi:10.1016/0016-7037(92)90353-K
- Islam, M., Al-mamun, A., Hossain, F., Quraish, S., Naher, K., Khan, R., Nahid, F. (2017). Contamination and ecological risk assessment of trace elements in sediments of the rivers of Sundarban mangrove forest, Bangladesh. *Marine Pollution Bulletin*, 124(1), 356-366. doi:10.1016/j.marpolbul.2017.07.059
- Kirk, G. (2004). *The Biogeochemistry of Submerged Soils*. England: John Wiley & Sons Ltd.
- Kosmulski, M. (2016). Isoelectric points and points of zero charge of metal (hydr)oxides: 50 years after Parks' review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 238, 1-61. doi:10.1016/j.cis.2016.10.005

- Kristensen, E., Connolly, R., Otero, x. L., Marchand, C., Ferreira, T., & Rivera-Monroy, V. (2017). Biogeochemical Cycles: Global Approaches and Perspectives. In *Mangrove Ecosystems: A Global Biogeographic Perspective* (pp. 163-209). Springer International Publishing.
- Lan, Y., & Butler, E. C. (2014). Monitoring the transformation of mackinawite to greigite and pyrite on polymer supports. *Applied Geochemistry* 50, 1-6. doi:10.1016/j.apgeochem.2014.07.020
- León, I. M. (2004). Fases geoquímicas del Fe y grado de piritización en sedimentos de la Ría de Pontevedra (NO de España): Implicaciones del cultivo del mejillón en bateas. *Ciencias Marinas*, 30(4), 585–602.
- Liu, Z., Chen, D., Zhang, J., Lü, X., Wang, Z., Liao, W., Xie, G. (2019). Pyrite Morphology as an Indicator of Paleoredox Conditions and Shale Gas Content of the Longmaxi and Wufeng Shales in the Middle Yangtze Area, South China. *Minerals*, 9(48), 2-18. doi:10.3390/min9070428
- Méndez, G., & Rey, D. (2000). Perspectiva histórica del conocimiento geológico de las rías gallegas. *Journal of Iberian Geology*, 26. Retrieved from <http://revistas.ucm.es/index.php/JIGE/article/download/JIGE0000110021A/32864>
- Mitsch, W., & Gosselink, J. G. (1993). *Wetlands*. Van Nostrand Reinhold. New York.
- Muller, G. (1969). Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River. *GeoJournal* 2(3), 109-118. Obtenido de [https://www.researchgate.net/publication/308054537\\_Index\\_of\\_geoaccumulation\\_in\\_sediments\\_of\\_the\\_Rhine\\_River](https://www.researchgate.net/publication/308054537_Index_of_geoaccumulation_in_sediments_of_the_Rhine_River)
- Navarro García, G., & Navarro García, S. (2013). *Química agrícola, química del suelo y los nutrientes esenciales*. Mundi-Prensa.

Obtenido de  
<https://books.google.es/books?id=RSs6AgAAQBAJ&pg=PA166&lpg=PA166&dq=que+es+punto+cero+de+carga+sobre+el+cu+al+actua+cationes&source=bl&ots=UPHkqbWqKY&sig=ACfU3U162RvIbYwaklGM8VaVfeGSPQPCQg&hl=es&sa=X&ved=2ahUKEwjs9oTTqZrnAhXHxYUKHeQmBW0Q6AEwAHoECAYQAQ#v=on>

- Nóbrega, G. N., Ferreira, T., Romero, R., Marques, A., & Otero, X. L. (2013). Iron and sulfur geochemistry in semi-arid mangrove soils (Ceará, Brazil) in relation to seasonal changes and shrimp farming effluents. *Environ Monit Assess.* doi:10.1007/s10661-013-3108-4
- Nonn, H. (1966). Les régions côtières de la Galice (Espagne). Étude géomorphologique (publications de la faculté des Lettres de l'Université de Strasbourg ed.). Paris.
- Otero, X. L. (2000). Biogeoquímica de Metales Pesados en Ambientes Sedimentarios Marinos. Santiago de Compostela: USC Tesis PhD.
- Otero, X. L., & Macías, F. (2001). Soil phase in iron high salt marsh soils in relation to redox potential. *Fresenius Environmental Bulletin.*, 10(8), 674 - 678. Obtenido de <https://www.researchgate.net/publication/236593988>
- Otero, X. L., Sánchez, J.M., & F., Macías, F. (2000a). Bioaccumulation of heavy metals in thionic fluvisols by a marine polychaete (*Nereis diversicolor*): The role of metal sulfide. *Journal of Environmental Quality*, 29(4), 1133-1141. doi:10.2134/jeq2000.00472425002900040014x
- Pannekoek, A. (1970). Additional geomorphological data on the ria area of western Galicia (Spain). *Leidse geologische Mededelingen*, 37, 185 - 194.

- Pejman, A., Bidhendi, G. N., Ardestani, M., Saeedi, M., & Baghvand, A. (2017). Fractionation of heavy metals in sediments and assessment of their availability risk: A Case study in the northwestern of Persian Gulf. *Marine Pollution Bulletin*, 881-887. doi:10.1016/j.marpolbul.2016.11.021
- Perin, G., Craboleda, L., Lucchese, M., Cirillo, R., Dotta, L., Zanette, M., & Orio, A. (1985). Heavy metal speciation in the sediments of Northern Adriatic Sea. A new approach for environmental toxicity determination. Conference: International Conference "Heavy Metals in the Environment", 2, 454-456. Retrieved from [https://www.researchgate.net/publication/233912246\\_Heavy\\_metal\\_speciation\\_in\\_the\\_sediments\\_of\\_Northern\\_Adriatic\\_Sea\\_A\\_new\\_approach\\_for\\_environmental\\_toxicity\\_determination](https://www.researchgate.net/publication/233912246_Heavy_metal_speciation_in_the_sediments_of_Northern_Adriatic_Sea_A_new_approach_for_environmental_toxicity_determination)
- Picard, A., Gartman, A., Clarke, D., & Girguis, P. (2018). Sulfate-reducing bacteria influence the nucleation and growth of mackinawite and greigite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 220, 367-384. doi:10.1016/j.gca.2017.10.006
- Postma, D., & Jakobsen, R. (1996). Redox zonation: Equilibrium constraints on the Fe(III)/SO<sub>4</sub>-reduction interface. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(17), 3169-3175. doi:10.1016 / 0016-7037 (96) 00156-1
- Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales de España. (2013). *Termino Ría. Vocabulario Científico y Técnico-Geología (VCTRAC.es)*. España. Obtenido de <https://vctrac.es/index.php?title=r%C3%ADa>
- Reddy, K., Feijtel, T., & Patrick, W. (1986). Effect of soil redox conditions on microbial oxidation of organic matter. doi:10.1007/978-94-009-4426-8\_6
- Richthofen, F. F. (1886). *Führer für Forschungsreisende. Anleitung zur Beobachtungen über Gegenstände der physischen Geographie*. Berlin. Retrieved from

[http://books.google.com/books?id=rkMNAQAIAAJ&hl=&source=gs\\_api](http://books.google.com/books?id=rkMNAQAIAAJ&hl=&source=gs_api)

Rickard, D. (1970). The Origin of Framboids. *Lithos* 3, 269-293. doi:10.1016/0024-4937(70)90079-4

Rickard, D. (1997). Kinetics of pyrite formation by the H<sub>2</sub>S oxidation of iron (II) monosulfide in aqueous solutions between 25 and 125°C: The rate equation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(1), 115-134. doi:10.1016/S0016-7037(96)00321-3

Rickard, D. (2012). Chapter 7- Metal Sequestration by Sedimentary Iron Sulfides. En *Sulfidic Sediments and Sedimentary Rocks* (págs. 287- 317). Elsevier. doi:10.1016/B978-0-444-52989-3.00007-6

Rodríguez, R., Candela, L., & Salvadó, V. (2007). Adsorción y desorción de metales pesados en residuos mineros: Histeresis del proceso.

Rodríguez-Meza, G. D., Shumilin, E., Sapozhnikov, D., Méndez-Rodríguez, L., & Acosta-Vargas, B. (2009). Evaluación geoquímica de elementos mayoritarios y oligoelementos en los sedimentos de Bahía Concepción (B.C.S., México). *Boletín de la Sociedad Geológica de México*, 61(1), 57-72.

Rubio, B., Nombela, M., & Vilas, F. (2000). Geochemistry of Major and Trace Elements in Sediments of the Ria de Vigo (NW Spain): an Assessment of Metal Pollution. *Marine Pollution Bulletin*, 40(11), 968-980. Retrieved from [http://ac.els-cdn.com/S0025326X00000394/1-s2.0-S0025326X00000394-main.pdf?\\_tid=aee1459a-a2a0-11e6-af96-00000aab0f27&acdnat=1478272349\\_e701fc31e3a3315b376a06810c93ec2c](http://ac.els-cdn.com/S0025326X00000394/1-s2.0-S0025326X00000394-main.pdf?_tid=aee1459a-a2a0-11e6-af96-00000aab0f27&acdnat=1478272349_e701fc31e3a3315b376a06810c93ec2c)

Salomons, W. (1980). Trace metal analysis on polluted sediments. *Environmental Technology Letters*, 1, 506.

- Salomons, W., & Förstner, U. (1984). *Metals in the hydrocycle*. Berlin: Springer-Verlag.
- Sánchez, J. M., Otero, X. L., & Izco, J. (1998). Relationships between vegetation and environmental characteristics in a salt-marsh system on the coast of Northwest Spain. *Plant Ecology* 136(136), 1 - 8. doi:10.1023/A:1009712629733
- Senten, R. (1989). Pollution of Harbour Sediments by Heavy Metals. *Ocean and Shoreline Management* 12(5-6):463-475, 5 - 6(12), 463 - 475. doi:10.1016/0951-8312(89)90024-6
- Thamdrup, B., Fossing, H., & Jørgensen, B. (1994). Manganese, iron, and sulfur cycle in a coastal marine sediment, Aarhus bay, Denmark. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(23). doi:10.1016/0016-7037(94)90298-4
- Turner, F., & Patrick, W. (1968). Chemical changes in waterlogged soils as a result of oxygen depletion. 9h Congreso Soil Science(IV), 53 - 65.
- Urrutia, M., Graña, J., Garcia-Rodeja, R., & Macías, F. (1987). Procesos de oxidacion de piritas en medios superficiales: Potencial acidificante e interes para la recuperacion de suelos de Minas. *Cuaderno de Laboratorio Xeológico de Laxe*, 11, 131-145.
- Vaughan, D., & Wogelius, R. (2013). *Environmental Mineralogy II*. London: Mineralogical Society. Obtenido de [https://books.google.es/books?id=D6I\\_CQAAQBAJ&pg=PA156&lpg=PA156&dq=half+life+pyrites&source=bl&ots=sBVZYL C7mY&sig=ACfU3U10efN3q9ASJTI5-IkFJQeiQ-yOw&hl=es&sa=X&ved=2ahUKEwjG-NjX5pnnAhXE8eAKHXt-BOAQ6AEwA3oECAwQAQ#v=onepage&q&f=false](https://books.google.es/books?id=D6I_CQAAQBAJ&pg=PA156&lpg=PA156&dq=half+life+pyrites&source=bl&ots=sBVZYL C7mY&sig=ACfU3U10efN3q9ASJTI5-IkFJQeiQ-yOw&hl=es&sa=X&ved=2ahUKEwjG-NjX5pnnAhXE8eAKHXt-BOAQ6AEwA3oECAwQAQ#v=onepage&q&f=false)

- Wiebe, W., Christian, R. H., King, G., Sherr, B., & Skyring, G. (1981). Anaerobic respiration and fermentation. The ecology of a salt marsh, 137 - 159.
- Wilkin, R., & Barnes, H. (1997). Formation processes of framboidal pyrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(2), 323-339, doi:10.1016/S0016-7037(96)00320-1
- Xu, G., & Gao, Y. (2014). Atmospheric trace elements in aerosols observed over the Southern Ocean and coastal East Antarctica. *Polar Research*, 33(1), 23973. doi:10.3402/polar.v33.23973
- Yang, Q., Hu, G., Yu, R., He, H., & Lin, C. (2016). Distribution, fractionation, and contamination assessment of heavy metals in offshore surface sediments from western Xiamen Bay, China. *Acta Geochim* 35(4), 355-367. doi:10.1007/s11631-016-0101-y
- Ye, S., Edward, L., Zhongab, S., Ding, X., & Pang, S. (2011). Sequestration of metals through association with pyrite in subtidal sediments of the Nanpaishui Estuary on the Western Bank of the Bohai Sea, China. *Marine Pollution Bulletin*(62), 934 - 941. doi:10.1016/j.marpolbul.2011.02.052
- Zheng, B., Lu, S., Wu, J., Guo, X., Wu, F., Li, X., Xu, L. (2018). Heavy metal distribution in Tiaoxi River's sediment. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(3), 2603–2613. doi:10.1007/s11356-017-0332-4
- Zhu, L., Liu, J., Xu, S., & Xie, Z. (2017). Deposition behavior, risk assessment and source identification of heavy metals in reservoir sediments of Northeast China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 142, 454–463. doi:10.1016/j.ecoenv.2017.04.039
- Zhuang, L., Xu, J., Tang, J., & Zhou, S. (2015). Effect of ferrihydrite biomineralization on methanogenesis in an anaerobic incubation from paddy soil. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences* 120(5), 876-886. doi:10.1002/2014JG002893

Zhuang, W. X. (2014). Integrated Assessment of Heavy Metal Pollution in the Surface Sediments of the Laizhou Bay and the Coastal Waters of the Zhangzi Island, China: Comparison among Typical Marine Sediment Quality Indices. PLoS One, 9(4), e94145. Obtenido de <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3978014/>



## **CAPÍTULO 3**

# **IMPACTO DE LA ACTIVIDAD MINERA SOBRE LA CALIDAD DE SUELOS Y SEDIMENTOS DE LA RÍA DE ORTIGUEIRA**





**RESUMEN**

La ría de Ortigueira es un ambiente geológico anómalo debido a la presencia de rocas básicas y ultrabásicas serpentinizadas que contienen elevados contenidos de elementos tóxicos. En este capítulo se analizaron los suelos de cuatro marisma y 117 muestras de sedimentos superficiales de la ría. En las muestras se realizó una caracterización físico-químicas general y el contenido total de siete elementos potencialmente tóxicos (Cr, Ni, Co, Zn, Cu, Pb, Cd). El impacto y la calidad de los suelos y sedimentos se evaluó a través del factor de enriquecimiento (EF), índice geoquímico (Igeo) y riesgo ecológico (RI). Los suelos de las marismas presentaron un pH cercano a la neutralidad, un Eh entre -51.6 a 381 mV en superficie y -78 a 146 mV en profundidad y alto contenido en materia orgánica; mientras que los sedimentos presentaron un pH neutro o ligeramente alcalino (6.8-7.9), condiciones redox que oscilaron entre anóxicas (Eh: -142mV) a óxicas (Eh>400 mV), una elevada variabilidad en el contenido de carbono orgánico (COT: 0.1% a 5.8%) y textura. El Cr, Ni y Co fueron los elementos tóxicos que presentaron las concentraciones más elevadas, tanto en suelos de marisma como en sedimentos (suelos Ni=1323, Cr =471, Co=70 mg kg<sup>-1</sup>; sedimentos Ni=1080, Cr =567, Co=71 mg kg<sup>-1</sup>), en tanto que Zn, Cu, Pb y Cd presentaron concentraciones bajas.

Los análisis de correlación y componentes principales indican que los valores más elevadas de Cr, Ni, Co aparecen en zonas con influencia de la mina de los lodos de la cantera de dunitas, mientras que el origen del Cd y Cu es diferente. El Cu puede proceder de la actividad minera realizada en la cuenca del río Mera, lejos de la línea de costa, o también, junto con el Cd de la actividad agrícola como componente de fungicidas o fertilizante. A pesar de que Cr, Ni, Co, son los elementos con un Factor de Enriquecimiento (EF) e índice de geo-acumulación (Igeo) más elevado en suelos y sedimentos, el riesgo ecológico individual ( $E_r^i$ ) fue mayor para Ni (4-184) y Cd (<0.1-135). Finalmente las zonas que presentaron mayor riesgo ecológico global (RI) fueron: marismas de Esteiro, Mera y zona media de la Ría.

### 3.1 INTRODUCCIÓN

Las zonas intermareales son consideradas a menudo como sumidero o acumuladores de elementos tóxicos generados por la actividad humana (Pan & Wang, 2012; Hu et al., 2013; Naser, 2013). Estos contaminantes alcanzan zonas costeras como; estuarios, marismas y lagunas costeras a través de ríos, escorrentías y fuentes directas de origen terrestre (Ding et al., 2018), contribuyendo al deterioro de la calidad y degradación de los sistemas costeros. Esto limita la explotación de sus recursos naturales y en ocasiones han generado serios problemas de salud a las poblaciones. Uno ejemplo de ello es la conocida como enfermedad de Minamata producida por la ingesta de pescado y mariscos contaminados con metilmercurio, procedente de vertidos de la industria químicas al mar de Yatsushiro-Japón (Harada, 1995; Hachiya, 2006). En otras ocasiones los vertidos, aunque lejanos de la costa, llegan a ellas a través de los sistemas fluviales y degradan la calidad ambiental de los ecosistemas costeros. El desastre de la mina de Aznalcóllar (Sevilla), en 1998, producido por la rotura del dique de contención de los relaves ácidos de una mina de Zn, acabó contaminando 4328 ha en las riberas del río Guadalquivir, afluente del Guadalquivir, parte de las marismas del estuario del Guadalquivir y el emblemático Parque Nacional de Doñana, incorporando al suelo lodos con alta concentración de metales tóxicos como Pb, Zn, Cu, Cd (Arenas et al., 2001; Riba et al., 2002). La acumulación de estos elementos tóxicos en suelos y sedimentos intermareales no implica su inertización geoquímica, por lo que en muchos casos acaban incorporándose en la cadena trófica de las especies de invertebrados que habitan en el sedimento (Salomons & Förstner, 1984; Carballeira et al., 1997; Otero et al., 2000a).

La toxicidad de los elementos depende de su capacidad de ser asimilados por los seres vivos e interferir en sus mecanismos bioquímicos (Salomons & Förstner, 1984). Por ello, generalmente el contenido total de un determinado elemento no siempre es un buen indicador de riesgo ambiental, sino que es necesario conocer su distribución en las diferentes fracciones geoquímicas más lábiles o

inestables (Salomons, 1980; Salomons & Förstner, 1984; Ding et al., 2018). En este sentido, (Otero et al., 2000a) observaron que los suelos de las marismas y sedimentos de la ría de Ortigueira, presentaban elevados contenidos totales de Cr y Ni, sin embargo, el poliqueto *Nereis diversicolor* acumuló preferencialmente aquellos metales que presentaban elevadas concentraciones en la fracción pirítica (Ni, Cu y Zn), pero no Cr que se encontraba asociado a los óxidos e hidróxidos de Fe.

Por otra parte, la distribución de los sedimentos y contaminantes en los medios costeros obedece a un complejo equilibrio de la dinámica hidrológica marina y fluvial con la geomorfología costera y las alteraciones antrópicas. Estas interacciones generan ambientes sedimentarios heterogéneos que conducen a una distribución irregular de los contaminantes. Por ello, la distribución espacial de los contaminantes es una información valiosa y necesaria para una mejor gestión de los medios costeros (Rubio et al., 2000; Álvarez-Vázquez et al., 2017; Ding et al., 2018).

Por lo tanto, este estudio pretende contribuir, al conocimiento de la distribución espacial del contenido total de contaminantes y sus principales formas geoquímicas en la ría de Ortigueira, tanto en suelos de las marismas como en los sedimentos de la ría. Para ello, se determinó el contenido total de Fe y siete elementos tóxicos (Cr, Ni, Co, Zn, Cu, Pb, Cd). Finalmente, se evaluó la calidad de los suelos y sedimentos a través del factor de enriquecimiento (EF), índice de geoacumulación (Igeo) e índice de riesgo ecológico (RI).

### 3.2 ÁREA DE ESTUDIO

El área de estudio es el complejo Ortegal-Ladrido (43° 42' N, 07° 47' W, Fig. 1) con una altitud que oscila entre 0-60 m.s.n.m. El clima es atlántico europeo, con precipitaciones media anual de 1370 mm y temperatura media de 13.1°C. La litología está constituida por rocas ácidas, metabásicas y ultrabásicas (IGME, 2019) que pertenecen a diferentes dominios geológicos: al Este y Sur de la ría está formado por

materiales autóctonos, principalmente neises y esquistos, pertenecientes a la unidad denominada “Ollo de Sapo” (IGME, 2019); al Oeste de la ría de Ortigueira, incluye el complejo alóctono de Ortegá formado por rocas básicas (eclogitas, granulitas, anfibolitas) y varios afloramientos de rocas ultrabásicas (piroxenitas) (IGME, 2019). Los minerales incorporados en estas rocas con alto contenido de Cr y Ni son cromita ( $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{FeO}$ ) y cromospinel ((Fe, Mg) (Cr, Al, Fe) $_2\text{O}_4$ ), gersdorffita ( $\text{NiAsS}$ ) y pentlandita ( $\text{Fe, Ni}_9\text{S}_8$ ) (Lorenzo et al., 2007; Prego et al., 2014).

En la zona de estudio existe una mina de dunita (un tipo piroxenita), cuya cantera se encuentra en el afloramiento de Herbeira, dentro de la cuenca hidrológica del río Landoi, el cual desemboca en la ensenada de Esteiro (Fig. 1). Los lodos generados por esta cantera presentan elevados contenidos en metales traza (Ni:  $1310\pm 330$ , Cr:  $1010\pm 266$ , Cu:  $38.2\pm 5.6$  y Zn:  $34.6\pm 12$  mg  $\text{kg}^{-1}$ , Otero, 2000b). Además, en la cuenca del río Mera existen antiguas minas de pirita ( $\text{FeS}_2$ ) y calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ) con presencia de esfalerita ( $\text{ZnS}$ ) donde se extrajeron 250,000 toneladas de pirita y calcopirita entre 1950 y principios de la década de 1960 (Lorenzo et al., 2007).

En la ría de Ortigueira desembocan varios ríos con caudales que varían en forma estacional siendo los de mayor entidad los ríos: Mera ( $23 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  en invierno y  $1.7 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  en verano), Landoi ( $3.9 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  en invierno y  $0.3 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  en verano) y Lourido ( $1.8 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  en invierno y  $0.1 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  en verano) (Ospina-Alvarez et al., 2010; Prego et al., 2014).

### 3.3 MUESTREO Y ANÁLISIS

Se recolectaron 117 sedimentos superficiales a lo largo del canal navegable de la ría de Ortigueira que fueron tomados en dos campañas, primer muestreo (83 punto) en noviembre 2014 y (34 puntos) en mayo 2017 (Fig. 1). Las muestras de sedimentos se conservaron en bolsas de plástico y en frío hasta su traslado al laboratorio en donde se determinó el pH y Eh en menos de 24 h. Una parte de la muestra fue secada a  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  y el resto se congeló a  $-18 \text{ }^\circ\text{C}$ .

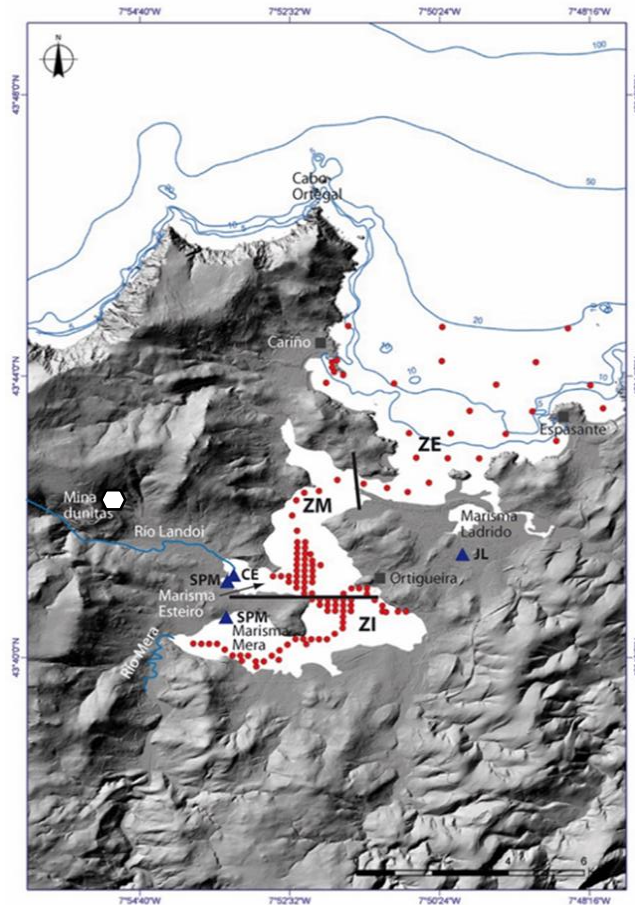


Fig. 1 Área de estudio Ría de Ortigueira y puntos de sedimentos superficiales de la Ría. Se identifica las tres zonas en las que se dividen la Ría: ZI(zona interna); ZM(zona media); ZE(zona externa ). Los triángulos azules indican la ubicación de las muestras de suelos de la marisma.

En las marismas se tomaron 4 perfiles de suelo de marisma tomados en tubos de PVC de 11 cm de diámetro y aproximadamente 45 cm de profundidad. Las marismas muestreadas fueron Esteiro (marisma baja), Mera y Ladrado (marisma alta). La especie dominante en la marisma baja es *Spartina maritima* y en la marisma alta *Juncus*

*maritimus*, aunque en determinados enclaves mal drenados aparece también *S. marítima* (Tabla 1).

En el laboratorio las muestras de los suelos fueron divididos, con cuchillo de cerámica, a 3, 6, 9, 12, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45 cm de profundidad. Durante este proceso se determinó el pH y Eh usando electrodos específicos (Hanna instruments). Una parte de la muestra fue secada a 40°C y otra se congeló a -18°C. Una parte de la muestra seca fue tamizada en una malla de luz de 2 mm y una pequeña fracción fue molida en mortero de ágata para determinación del contenido total de metales.

Para suelos y sedimentos, el análisis granulométrico se realizó por tamizado para la fracción arena (>0.05 mm) y por el método de la pipeta de Robinson para la separación de limos y arcillas (Gee & Bauder, 1986). El contenido total de carbono (CT) se realizó en un autoanalizador Leco TruSpec CHN, y el azufre (ST) en un Leco SC 8. El CaCO<sub>3</sub> se determinó por el método volumétrico de Bernard y el carbono orgánico total (COT) se obtuvo por diferencia entre el contenido de carbono total CT y CaCO<sub>3</sub> (Carballeira et al., 1997). El contenido de metales y elementos traza (Fe, Al, Mg, Ca, Cr, Co, Zn, Ni, Cu, Pb, Cd) fueron analizado por absorción atómica en un equipo Perkin Elmer modelo PinAAcle 500, previo ataque de 0.5 g. de muestra en ácido (3/1 HCl:HNO<sub>3</sub>) en un microondas (milestone ETHOS-1) durante 25 minutos.

Tabla 1. Ubicación geográfica y descripción de puntos de muestreo.

Muestra	Prof. (cm)	Submuestras	Vegetación	Descripción	Coordenadas geográficas	
					Latitud	Longitud
SPE2	47	11	<i>Spartinetum maritimae</i>	Marisma de Esteiro,	43.68504 43° 41' 6.14"N	-7.89078 7° 53' 26.81"O
CE2	40	10	<i>Sin vegetación</i>	Canal de desagüe en la Marisma de Esteiro	43.68504 43° 41' 6.14"N	-7.89078 7° 53' 26.81"O
SPM2	45	11	<i>Spartinetum maritimae</i>	Marisma de Mera,	43.67598 43° 40' 33.52"N	-7.88914 7° 53' 20.90"O
JL2	47	12	<i>Limonio serotini- Juncetum maritimi (Juncal halófilo)</i>	Marisma de Ladrado,	43.69025 43° 41' 24.90"N	-7.82793 7° 49' 40.55"O
ZI	0-10	64	<i>Sin vegetación</i>	Zona Interna de la Ria, Canal de ingreso del Río Mera puntos ORT 1 al 60	43.66990 43° 40' 11.64"N a	-7.89842 7° 53' 54.30"O a
ZM	0-10	31	<i>Sin vegetación</i>	Zona media de la Ria, Marisma de Esteiro hasta la Enserada da Caleira puntos ORT 61 al 91	43.68587 43° 41' 9.12"N a	-7.87393 7° 52' 26.16"O a
ZE	0-10	26	<i>Sin vegetación</i>	Zona Externa de la Ria, Dos Cabalos, Isla de San Vicente, Marisma de Ladrado, puerto de Espasante y puerto de Carriño puntos ORT 92 al 115	43.70587 43° 42' 21.12"N a	-7.84758 7° 50' 51.30"O a

### 3.4 EVALUACIÓN DEL RIESGO POR METALES PESADOS

Se emplea índices de contaminación ampliamente utilizados en evaluación integral del grado de contaminación. El factor de enriquecimiento (EF) que cuantifica la influencia antropogénica en el medio, y el Igeo evalúa el contenido del metal en función de sus niveles fondo natural (Kowalska et al., 2018).

#### 3.4.1 Factor de enriquecimiento (EF)

El EF es utilizado para cuantificar el grado de influencia antropogénica en la contaminación por metales pesados en sedimentos oceánicos (Buat-Menard & Chesselet, 1979), es ampliamente utilizado en investigaciones y estudios de metales pesados en medios sedimentarios (Zhuang & Xuelu, 2014; Xu & Gao, 2014; Zhu et al., 2017; Ding et al., 2018), su cálculo se realizó según la ecuación 1:

$$EF_{Me} = \frac{\left(\frac{Me}{Al}\right)_{muestra}}{\left(\frac{Me}{Al}\right)_{fondo}} \quad \text{Ec.( 1)}$$

Donde  $(Me/Al)_{muestra}$  es concentración del metal y aluminio en la muestra;  $(Me/Al)_{fondo}$ , son los niveles de fondo del metal y del aluminio en la zona de estudio.

Los valores de  $EF < 1$  indican niveles de enriquecimiento comparables con la corteza terrestre y  $EF > 1.0$  indica que el elemento presenta un grado de enriquecimiento (EF) que va desde menor (1.5-3.0), moderado (3.0-5.0), alto (5.0-10) y muy alto  $> 10$  (Birch & Olmos, 2008; Islam et al., 2017) (Tabla 2)

Tabla 2. Valores de fondo de metales totales y Al para suelos y sedimentos en el sistema marisma-ría Ortigueira (mg kg<sup>-1</sup>)

Referencia	Al%	Cd	Pb	Cr	Ni	Cu	Zn	Co
Valores medios (Galicia)* sedimentos	2.0**	0.1	21	22.9	29.2	14.7	48.3	15.3
SPE2 (47 cm)	0.91	0.07	0.68	88	85	14	20	12
CE2 (40cm)	1.19	0.03	3.29	42	28	11	16	5
SPM2(45cm)	2.62	0.11	1.30	135	168	50	80	19
JL2 (47cm)	2.41	0.03	1.34	154	128	13	57	15

\* Macías & Calvo de Anta (2009) ; \*\* Turekian (1961) para rocas ultra-básicas.

### 3.4.2 Índice de geo acumulación (Igeo)

El índice de geo acumulación introducido originalmente por (Muller, 1969), se calcula mediante la Ec. 2 y se emplea para revelar la contaminación por metales pesados, considerando el efecto litológico. La concentración de fondo se corrige multiplicándola por el factor 1.5 (Ecuación 2)

$$I_{geo} = \log_2 \left( \frac{(Me)_{muestra}}{1.5(Me)_{fondo}} \right) \quad \text{Ec. (2)}$$

donde (Me)<sub>muestra</sub> es la concentración del metal de muestra y (Me)<sub>fondo</sub> es la concentración de fondo geoquímico del mismo metal. Los valores de fondo son los mismos que los utilizados en el EF (Tabla 2). Los criterios de evaluación utilizados para en el índice Igeo (Tabla 3).

Tabla 3. Descripción de la calidad de suelos y sedimentos de acuerdo con el  $I_{geo}$  (Muller, 1969)

$I_{geo}$	Categoría	Descripción de la calidad de los sedimentos o suelos
> 5	6	Extremadamente contaminado
4 - 5	5	Fuertemente a extremadamente contaminado
3 - 4	4	Fuertemente contaminado
2 - 3	3	Moderadamente a fuertemente contaminado
1 - 2	2	Moderadamente contaminado
0 - 1	1	No contaminado a moderadamente contaminado
< 0	0	No contaminado

### 3.4.3 Riesgo ecológico potencial (RI)

El RI fue desarrollado por Hakanson (1980) para evaluar los riesgos ecológicos de los metales tóxicos en los sedimentos (Yang et al., 2016). Es un índice combinado que se determina según las ecuaciones (3-5). El RI considera la toxicidad de los metales pesados, la transferencia y transformación, además la sensibilidad del área de estudio a la contaminación y la influencia de los valores de fondo. Es un índice complejo (Kowalska et al., 2018) que se compone del término;  $E_r^i$  que es el factor de riesgo ecológico asociado a la toxicidad de los metales pesados y su concentración en relación con el fondo edáfico.

$$RI = \sum E_r^i \quad \text{Ec. (3)}$$

$$E_r^i = T_r^i * C_f^i \quad \text{Ec. (4)}$$

$$C_f^i = C_0^i / C_n^i \quad \text{Ec. (5)}$$

Donde  $E_r^i$  es el factor de riesgo ecológico individual de cada uno de los elementos (i),  $T_r^i$  es el factor de "respuesta tóxica" a la contaminación de un elemento (i) y sus valores son  $T_r^i$ : Zn=1, Cr = 2 , Cd=30 y Co = Ni = Cu = Pb=5 (Zhuang & Xuelu, 2014; Yang et al., 2016) y  $C_f^i$  es el factor de contaminación individual del elemento (i).  $C_0^i$  es la concentración medida del elemento (i) en los sedimentos, y  $C_n^i$  es la concentración de fondo del elemento (i) en la zona de estudio (Tabla 2). Según los valores que el RI adquiere, se considera riesgo bajo (RI<75); riesgo moderado (75< RI< 150), riesgo alto (150< RI< 300) y riesgo muy alto (RI ≥300).

### 3.5 ANÁLISIS ESTADÍSTICO

Se realizó una ANOVA para establecer diferencias significativas entre muestras de las marismas (SPE2, CE2, SPM2, JL2) y las muestras de sedimentos de la Ría agrupadas en tres grupos (ZI, ZM, ZE). La normalidad de los datos se verificó mediante un test Kolmogorov-Smirnov, como los datos no se ajustaron a una distribución normal se utilizó el test no paramétrico de Kruskal-Wallis y la prueba Post-Hoc de Dunn's para determinar las diferencias significativas en cada grupo (Anexo Tabla S2). La relación entre variables se estableció usando la correlación de Spearman (Anexo Tabla S3, Tabla S4).

También se aplicó el análisis multivariado de componentes principales (PCA) (Anexo Tabla S6) para agrupar muestras de diferentes categorías en función de sus similitudes (Pejman et al., 2017). El análisis (PCA) se llevó a cabo con el software R (R Core Team, 2013) previo un análisis de valores outline.

### 3.6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

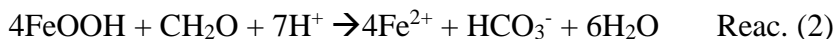
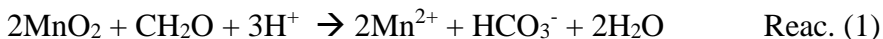
### 3.6.1 Características generales de suelos y sedimentos

#### a) Suelos de marismas

Las condiciones redox varían en profundidad (Fig. 2). En general los valores en superficie corresponden a condiciones óxicas/ subóxicas y anóxicas en profundidad. Los valores más elevados de Eh se observaron en los perfiles SPE2 y JL2 con valores máximos de 490 mV a 6cm y 456mV a 3 cm respectivamente, mientras que los valores más bajos se obtuvieron en profundidad -92 mV a 30 cm en SPM2 y -43 mV a 40 cm en JL2 (Tabla 4). Este comportamiento es similar al estudio realizado por Otero (2000), en donde los valores más elevados de Eh correspondieron a la marisma alta dominada por *Juncus maritimus* y parte superficial de los suelos sobre los que crece *Spartina maritima*.

El potencial redox para los perfiles CE2 y SPM2 fueron anóxicos en todo el perfil (Eh < 100mV). Los valores de pH de los perfiles mostraron diferencias entre el CE2 con valores de pH >7 y JL2 que se mantuvo entre 6.0 a 6.4 en todo el perfil. El pH de los perfiles SPE2 varió de 6.2 a los 9 cm hasta 7.0 a 47 cm.

En general todos los perfiles, excepto el CE2, presentaron un pH próximo a la neutralidad en superficie, aumentando en profundidad. Este efecto se puede atribuir al consumo de los protones y producción de (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) durante la oxidación de la materia orgánica en condiciones anaerobias, según las reacciones 1-3 (Otero et al., 2009a)



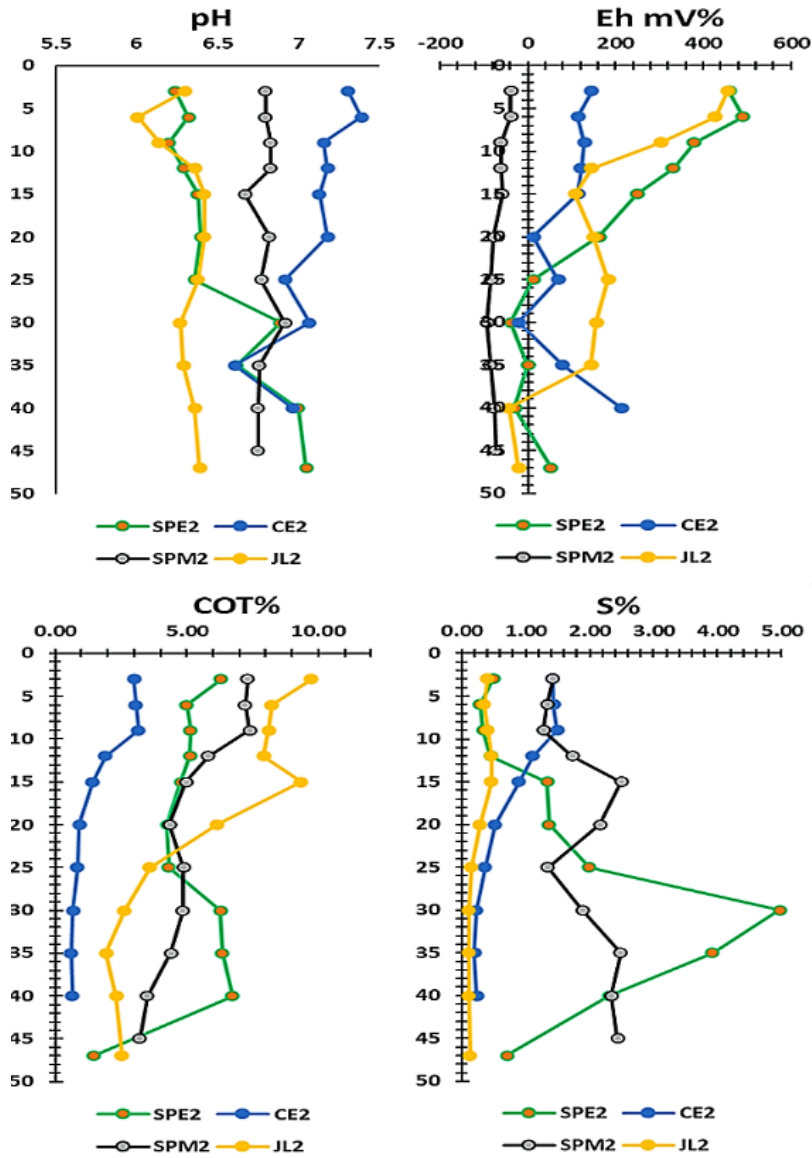


Fig. 2 Variación en profundidad de pH, Eh, COT, S total, en los suelos de las marismas de Esteiro (SPE) Canal Esteiro (CE2) Mera (SPM2) Ladrado (JL2).

En cuanto al tamaño de partícula el limo fue la fracción dominante, con porcentajes que oscilaron entre 24% y 83%, seguida de la arcilla (5% a 27%). Las clases texturales más frecuentes fueron la franco-limoso, la franco-arcillo-limosa y franco-arenoso (Tabla 4, Anexo Tabla S1), valores que se confirman con texturas reportadas en otros estudios previos realizados en la zona (Otero, 2000).

El COT osciló entre 0.6% a 35cm en CE2 hasta 9.7% a 3 cm en JL2. Los valores máximos correspondieron a los perfiles JL2 (9.7%) a 3 cm, SPM2 (7.3%) a 9 cm. de profundidad. Destacando el valor de 6.7% del perfil SPE2 a 40 cm estas concentraciones altas COT en profundidad evidencian episodios de rápido enterramiento de materia orgánica habitualmente asociadas a tasas de sedimentación altas (Hedges & Keil, 1995; Tyson, 2001; Guan et al., 2017). La mayoría de los perfiles presentan variación irregular con la profundidad del contenido de COT (Fig. 2), propio de medios intermareales que reciben aportes irregulares de materia orgánica (Otero et al., 2000b; Ferreira et al., 2007; Otero et al., 2009b).

El ST presentó valores extremadamente elevados en profundidad para los perfiles SPE2 (4.9%) a 30 cm y SPM2 (2.4%) a 35 cm. Los perfiles CE2 y SM2 presentaron valores elevados ya en superficie, 1.3% y 0.42% respectivamente. Estos valores están de acuerdo con las condiciones anóxicas observadas y que indican que la mineralización de la materia orgánica se produce fundamentalmente a través de la reducción del sulfato según la reacción 3 y posterior formación de pirita según la reacción (4).

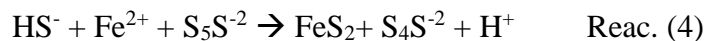


Tabla 4. Valores promedios de parámetros Eh; y contenido total de C orgánico, S, Fe, Al y metales en suelos de la marisma.

Zona	pH	Eh	ST	Al	COT	Fe	Co	Cr	Cu	Ni	Zn	Cd	Pb	arena	lino	arcilla	
				%						mg.kg <sup>-1</sup>				%	%	%	
SPE2	promedio	6.5	188	1.7	2.1	5.1	4.1	292	35.5	650	62.5	0.1	0.7				
	desv.	0.3	192	1.5	0.4	1.4	1.1	17	124	7.7	398	15.3	0.03	0.5			
	(0-20 cm)	6.3	381	0.6	2.3	5.27	4.08	43.6	327	37.4	669	69.4	0.09	0.7	2.5	70.3	27.2
	(20-35 cm)	6.6	46	2.8	2.21	4.95	5.21	62.3	388	41	1051	59.7	0.1	0.39			
CFE2	(35-47cm)	6.9	8	2.3	1.74	4.85	3.35	27.6	139	27	218	53.7	0.13	0.87			
	N	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11			
	promedio	7.1	97	0.8	1.1	1.6	1.7	15.5	104	18	156	27	0.05	1.5			
	desv.	0.2	63	0.5	0.2	1	0.9	9.4	66	5.6	133	14	0.05	1.2			
SPM2	(0-20 cm)	7.2	125.1	1.3	1.2	2.5	2.6	23.8	161	22.6	274	40	0.1	0.4	70.1	24.2	5.7
	(20-35cm)	7.1	20	0.4	0.9	0.8	0.9	8.3	50.3	14.3	43.3	14.7	0	2.1			
	(35-47cm)	6.8	146	0.2	1.4	0.6	0.9	5.5	45	12	31	16.5	0	3.2			
	N	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10			
JL2	promedio	6.8	-67.7	1.9	2.5	5.3	3.6	20.7	137	40.7	205	81.4	0.18	1.4			
	desv.	0.1	16.9	0.5	0.1	1.4	0.5	2.9	14	5.7	42	2.6	0.04	0.3			
	(0-20 cm)	6.79	-51.6	1.65	2.55	6.54	3.4	21.2	146	36.2	234	83.6	0.22	1.61	1.8	83.4	14.9
	(20-35cm)	6.84	-84.3	1.8	2.56	4.69	3.56	20	127	40	184	79.3	0.17	1.16			
JL2	(35-47cm)	6.75	-78	2.42	2.65	3.7	4.29	20.6	131	49	177	79.6	0.13	1.3			
	N	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11			
	promedio	6.3	176	0.3	2	5.4	3	13.7	132	21.1	122	54.1	0.02	1.1			
	desv.	0.2	146	0.1	0.2	3	0.6	1.5	18	3.7	10	6.1	0.03	0.5			
JL2	(0-20 cm)	6.25	288	0.42	1.9	8.66	2.7	13.6	113	23.4	119	54.6	0.04	1.33	11.4	62.4	26.2
	(20-35cm)	6.36	167	0.18	1.93	4.13	3.08	12.6	135	19	116	48.6	0	0.59			
	(35-47cm)	6.35	46.7	0.12	2.33	2.31	3.41	14.5	154	19.7	131	57.5	0	1.29			
	N	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12			

b) Sedimentos de la Ría

Las condiciones redox de los sedimentos oscilaron entre anóxico/subóxico en ZI (Eh:  $111\pm 141$ mV) y óxico/subóxicas en ZE ( $315\pm 131$ mV) con una gran variabilidad en relación con los valores promedios. Los valores más elevados 473 mV y 462 mV se presentaron en ZE y ZM respectivamente, en zonas de textura arenosa. Los valores mínimos se encuentran en ZI con Eh = -142 mV de condiciones anóxicas en puntos con alto contenido de material fino (limo-arcilla). El pH medio osciló entre 7.4 y 7.7 para las tres zonas, mostrando carácter ligeramente alcalino. Los valores más bajos correspondieron a ZI (pH: 6.9), presumiblemente debido a la influencia del río Mera (Tabla 5).

La arena fue la fracción dominante incrementando hacia zona externa (ZI:  $70.6 \pm 24.9$ , ZM:  $89\pm 19.3$ , ZE:  $93.1 \pm 10.5$  %; Tabla 5). Una tendencia similar se observó para el contenido de CaCO<sub>3</sub> (bioclastos) entre  $15.7\pm 11.6\%$  ZI a  $27\pm 9.6\%$  en ZM, también observado en otros estudios (Xunta de Galicia, Consellería do Medio Rural e do Mar, 2012; Bernárdez et al., 2012; Prego et al., 2014). El mayor contenido de la fracción fina (limo y arcilla) en ZI es resultado de la poca energía del sistema en esta zona de la Ría, con corrientes de velocidad media del orden de  $0.01 \text{ m s}^{-1}$  (ver capítulo 5).

En los sedimentos de la Ría el contenido de COT osciló entre  $0.7\pm 0.5\%$  en la ZE a  $1.8\pm 1.3\%$  en la ZI y máximos de 5.4% en la ZM y 4.8 en la ZI (Tabla 5) valores comparables con otros estudios (Xunta de Galicia, Consellería do Medio Rural e do Mar, 2012).

Tabla 5. Valores promedios de Eh; y contenido total de C orgánico, S, Fe, Al, y metales en sedimentos de la Ría

Zona	pH	Eh	ST	Al	COT	Fe	%			Ca	CaCO3	arena	Co	Cr	Cu	Ni	Zn	Cd	Pb	
							Mg	Mg	Ca											
ZI	promedio	7.4	111	0.5	1.3	3	4.65	9.12	15.7	70.6	28.1	231	18.3	312	52.2	0.12	0.7			
	desv.	0.2	141	0.4	0.7	1.3	1.72	5.3	11.6	24.9	4.6	57	9.4	110	24.2	0.1	0.4			
	max.	7.8	398	1.7	2	4.8	4.5	7.9	21.5	42.8	97.7	39	440	39	580	105	0.39	2.5		
	min.	6.9	-142	0.1	0.4	0.1	1.4	0.9	1.03	0.1	10.4	14	85	7	60	23	0.03	0.3		
N	64	64	64	6	64	64	64	64	64	64	64	64	64	64	64	64	64	64	64	64
ZM	promedio	7.7	310	0.2	0.4	0.8	2.6	6.21	12.3	27.2	89	32.4	252	9.7	483	25.3	0.06	0.9		
	desv.	0.2	135	0.2	0.3	1.3	0.7	1.28	3.75	9.6	19.3	8.6	90	6.7	129	10.9	0.07	0.6		
	max.	8	462	1	1.2	5.4	5.2	8.2	21	46.6	98.3	71	567	39	1080	69	0.29	2.5		
	min.	7.2	-54	0.1	0.2	0.1	1.5	3.25	3.06	2.9	23.9	22	98	6	319	12	0.03	0.3		
N	27	27	27	11	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27
ZE	promedio	7.5	315	0.1	0.7	0.7	2.2	4.03	8.74	24.6	93.1	22.4	134	10.2	370	27.7	0.04	0.8		
	desv.	0.2	131	0.1	0.5	0.7	0.4	1.2	2.57	8.5	10.5	4.5	35	6.8	95	15.3	0.02	0.4		
	max.	7.9	473	0.4	2.5	3.3	3.4	6.5	13	39	100	32	194	39	597	88	0.12	2.1		
	min.	7.2	-19	0.1	0.3	0.1	1.1	0.75	3.6	9.1	51.1	7	9	7	174	17	0.03	0.5		
N	26	26	26	26	26	25	26	26	26	26	26	26	26	26	25	26	26	26	26	26

El contenido promedio de ST en los sedimentos mostró una elevada variabilidad oscilando entre  $0.1\pm 0.1\%$  en ZE a  $0.5\pm 0.4\%$  en ZI (Tabla 5). Los valores máximos  $1.7\%$  y  $1.0\%$  se encontraron en ZI y ZM respectivamente, mientras que los valores mínimos correspondieron a muestras de ZE.

### 3.6.2 Elementos mayoritarios

En los suelos de las marismas el contenido Al total osciló entre  $1.1\pm 0.2\%$  (CE2) a  $2.5\pm 0.1\%$  (SPM2) y el Fe total entre  $1.7\pm 0.9\%$  (CE2) y  $4.1\pm 1.1\%$  (SPE2) (Tabla 4), siendo el contenido total de Al y Fe en los suelos de las marismas de Esteiro (SPE2) y Mera (SPM2) significativamente ( $p<0.05$ ) más elevados.

En los sedimentos el contenido de Al osciló entre  $0.7\pm 0.5\%$  (ZE) y  $1.3\pm 0.7\%$  (ZI) y el Fe entre  $2.2\pm 0.4\%$  (ZE) y  $3.0\pm 0.7\%$  (ZI) (Tabla 5). La ANOVA mostró que el contenido de la ZE significativamente inferiores a las de la ZI para el Al ( $p<0.05$ ), mientras que para el Fe los tres sectores fueron diferentes entre ellos ( $p<0.001$ ). Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos en otras rías de Galicia, en donde se ha observado una gran variabilidad espacial en función de la mayor o menor influencia fluvial y oceánica (Rubio et al., 2000; Otero et al., 2005; Ramírez-Pérez et al., 2020).

El contenido de Ca y Mg total se analizó únicamente para los sedimentos de la Ría. El contenido medio de Ca fue especialmente elevado en la ZM ( $9.1\pm 5.3\%$ ), mientras que los valores más bajos correspondieron a la ZE ( $8.7\pm 2.5\%$ ). Su presencia en los sedimentos va íntimamente asociada al contenido de  $\text{CaCO}_3$  biogénico, parámetro con el que mantuvo una fuerte correlación ( $r=0.866$ ,  $p<0.001$ ,  $n=117$ , Anexo Tabla S3) (Rodríguez et al., 1987; Rubio et al., 2000; Bernárdez et al., 2012).

El contenido de Mg osciló  $4.03\pm 1.2\%$  de ZE y  $6.2\pm 1.2\%$  de la ZM. Los valores más elevados observados en ZM están de acuerdo con la

mayor influencia de rocas ultrabásicas serpentinizadas del afloramiento de Herbeira, con elevado contenido en este elemento (Otero, 2000).

### 3.6.3 Distribución espacial de la concentración de elementos traza

En un primer análisis cabe destacar que la concentración total de los metales traza fue significativamente ( $p < 0.05$ ) más elevado en los suelos de las marismas que en los sedimentos de la ría (Anexo Tabla S3). La mayor concentración de elementos traza observada en los suelos de las marismas se debe en primera instancia al potencial efecto diluyente que la fracción arena y del carbonato de calcio ejercen sobre el contenido de estos elementos (Rubio et al., 2001).

a) Cr, Ni, Co en los suelos de marismas y sedimentos de la Ría.

Lo suelos de la marisma de Esteiro colonizados por *Spartina maritima* (SPE2) presentaron concentraciones máximas (Ni = 1323 , Cr= 471, Co= 70 mg kg<sup>-1</sup>) a profundidades de 20 a 35 cm de profundidad (Tabla S1), mientras que el canal de esta misma marisma (CE2) presentó los valores mínimos del conjunto de muestras de las marismas (Ni= 26, Cr= 42, Co= 5 mg kg<sup>-1</sup>). Estos resultados indican la importancia de la acción de las especies del género *Spartina* como especie pionera capaz de retener el material en suspensión y favorecer la acreción del sedimento (Otero et al., 2009b; Wang et al., 2012; Xu et al., 2018).

La distribución de Co, Cr y Ni en la Ría muestra dos puntos de elevada concentración, el primero ubicado en zona media, próximo a la marisma de Esteiro (Ni=1080, Cr= 567, Co= 71 mg kg<sup>-1</sup>) y el segundo en la zona externa junto a puerto de Cariño Ni= 597, Cr= 194, Co= 32 mg Kg<sup>-1</sup>) (Fig. 3). Estos “hot spot” se asocian fundamentalmente con los vertidos de los lodos de la mina de dunitas que llegan a la marisma de Esteiro a través del río Landoi (Fig. 1) (Otero et al., 2000b) y al arrastre de material fino desde las pilas de almacenamiento de las dunitas en el puerto de Cariño (ver más adelante).

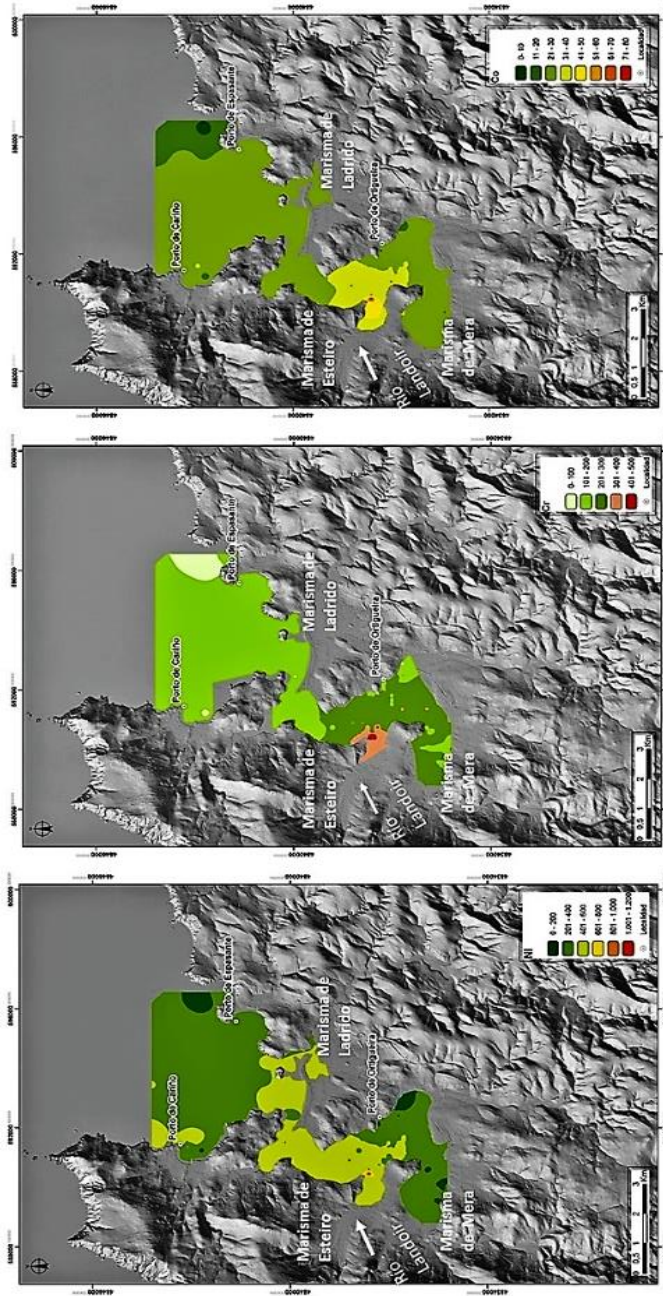


Fig. 3 Distribución espacial de Ni, Cr, Co en la ría. Punto rojo concentración máxima del metal. Color verde oscuro la mínima concentración encontrada. Concentraciones máximas en la zona media influencia de marisma de Estero y Puerto Carriño.

Las concentraciones de Co, Cr, Ni sobrepasan los niveles de referencia para sedimentos de Galicia propuestos por (Macías & Calvo de Anta, 2009) especialmente el Ni con concentraciones 20 veces superiores, (Anexo Tabla S6).

Por otra parte, cabe destacar que las concentraciones de Co, Cr, Ni de la marisma de Esteiro (SPE2) a 25 cm de profundidad son similares a las encontradas en ZM. Estos valores anormalmente elevados de Co, Cr y Ni se relacionan con los vertidos de lodos procedente de la mina de dunitas al río Landoi y que acabaron siendo depositados en los suelos de la marisma de Esteiro y en los sedimentos de la Ría a la altura del límite entre ZI y ZM (Fig.3). El efecto mareal contribuye posteriormente a su redistribución en ambas zonas. En trabajos previos realizados a finales de los años 90 del siglo pasado, ya fue puesto de manifiesto un claro enriquecimiento de Cr y Ni en los sedimentos del río Landoi aguas debajo de la balsa de decantación de la mina de Dunitas (Otero et al., 2000b).

En los trabajos realizados en los años 1995-97, esta concentración anormalmente elevada de Ni y Cr fue observada a los 5 – 10 cm de profundidad (Otero et al., 2000b). Estos autores relacionan los valores elevados de Ni y Cr con el vertido de lodos de la mina de dunita ubicadas aguas arriba del río Landoi. La disminución actual de la concentración de Cr y Ni en la superficie de los suelos de la marisma de Esteiro indica que el material que actualmente llega a través del río Landoi aporta una menor carga contaminante, presumiblemente debido a la mejora de las balsas de decantación, de diseño muy precario en los años 90 del siglo pasado. Esta hipótesis se ve respaldada si consideramos una tasa de sedimentación de aproximadamente 1 cm/año establecido por (Lorenzo et al., 2007) y que coincide con el máximo observado actualmente a 25-30 cm de profundidad (Fig. 4).

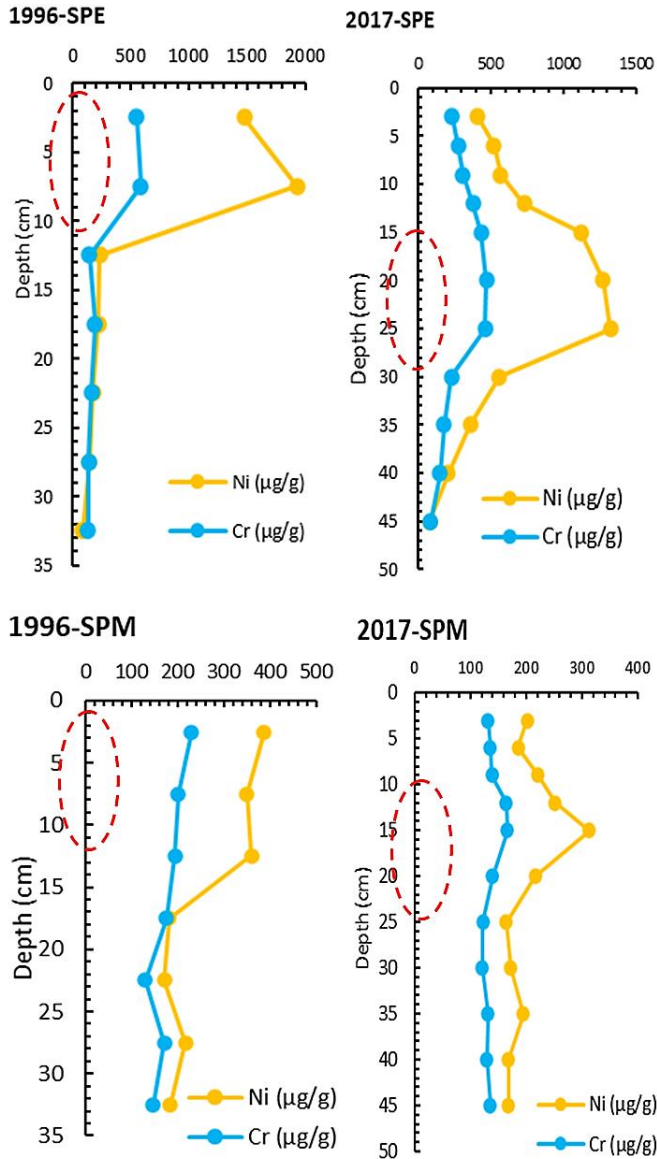


Fig. 4 Comparación de concentraciones de Cr y Ni en las marismas de Esteiro y Mera en los años 1997 y 2017. Círculo rojo discontinuo indica la variación máxima de concentraciones en profundidad.

Además de los suelos de las marismas, los sedimentos de la ría de Ortigueira reflejan también el efecto o impacto de la actividad minera. Los valores más elevados observados en la ZM y ZI está de acuerdo con el hecho de que coincide con la desembocadura del río Landoi (Fig. 3). La dinámica mareal, dominada por una corriente residual de muy baja energía con velocidades medias inferiores a  $0.05 \text{ ms}^{-1}$  (ver capítulo 5), lo cual limita la salida del sedimento hacia zonas más externas.

La ZE presentó en general contenidos menores de estos elementos, en parte por su naturaleza más arenosa que diluye el contenido metálico y limita la capacidad de retención de los mismos. (Rubio et al., 2000). No obstante, hay ciertos enclaves que presentaron también valores anormalmente elevado de Ni y Cr que están relacionadas con un posible aporte de material sedimentario procedente del puerto de Cariño, en un estudio sobre el contenido de metales en el entorno del Complejo de cabo Ortegá, incluyendo la ría de Ortigueira, encuentra valores máximos de Cr y Ni en la zona externa de la Ría, justo en las proximidades de cabo Ortegá.

b) Cu, Zn, Pb, Cd en marismas y sedimentos de la ría.

Respecto a la concentración de Cu, Zn, Pb y Cd, cabe destacar que los valores medios se situaron en general dentro de niveles propios de suelos de Galicia de zonas ultrabásicas (Macías & Calvo de Anta, 2009), no evidenciándose concentraciones que se pudieran considerar anormalmente elevadas.

Los valores más elevados se observaron en la parte profunda de los suelos de la marisma de Mera: Cu  $50 \text{ mg kg}^{-1}$  a 40-45 cm; Zn  $87 \text{ mg kg}^{-1}$  a 15cm; Pb  $1.83 \text{ mg kg}^{-1}$  30 cm, excepto para el Cd ( $0.25 \text{ mg kg}^{-1}$  a 3 cm) (Tabla 4; Tabla 5) (Otero, 2000).

En los sedimentos de la Ría los valores máximos correspondieron a la zona interna (ZI: Cu=39, Zn=105, Pb=0.39 , Cd  $2.5 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Estas concentraciones son para el Cu y Zn ligeramente superiores a los valores medios establecidos para los sedimentos de Galicia (Cu

14.7±11; Zn 81.7±24.8 mg kg<sup>-1</sup>), pero preocupante respecto al Cd cuyos valores son unas 25 veces más elevados que los niveles de fondo (Cd: 0.10±0.06 mg kg<sup>-1</sup>), mientras que el contenido de Pb resultó muy inferior (Pb: 21±3.5 mg kg<sup>-1</sup>, Fig. 5).

Trabajos recientes; ya han puesto de manifiesto concentraciones anómalas de Cd en sedimentos de otras rías de Galicia con una elevada densidad poblacional y alta actividad industrial como son las rías de Ferrol o la de Arousa (Cobelo-García & Labandeira, 2005; Pérez-Fernández et al., 2020) (Tabla S5), pero no en rías con baja concentración de actividad humana como es la ría de Ortigueira. Es tal vez por ello que este metal no fue considerado en la mayor parte de los estudios realizados (Otero et al., 2000a; Prego et al., 2014). No obstante, salvo muestras puntuales anómalos, con valores medios para estos metales se sitúan dentro en rangos próximos a los valores propios de medios sedimentarios marinos con bajo impacto contaminante (Tabla S5).



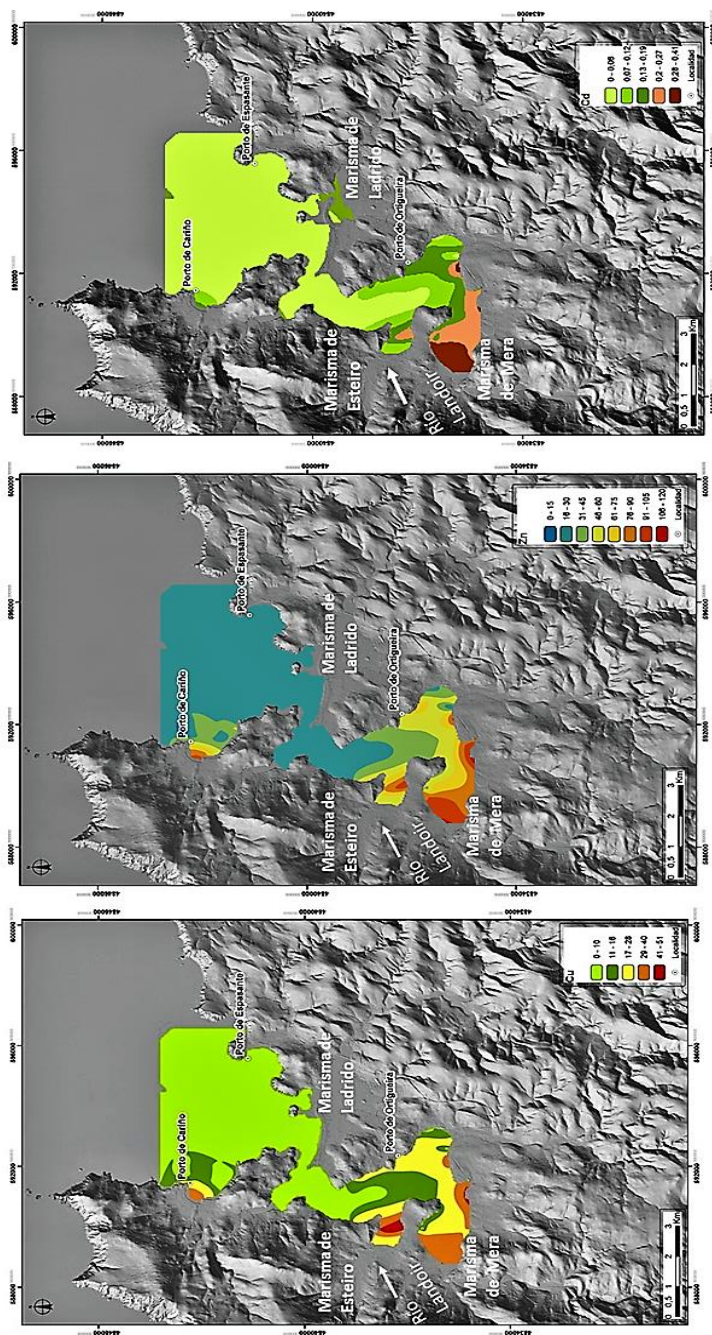


Fig. 5. Distribución espacial del contenido de Cu, Cd y Zn en los sedimentos de la ría de Ortiquirea.

### **3.6.4 Patrones de distribución de parámetros en los dos ambientes de la Ría.**

El análisis de componentes principales (PCA) con rotación VARIMAX se aplicó a los parámetros analizados tanto en: a) suelos de marismas, b) sedimentos de la ría. El valor KMO fue de 0.853 y la prueba de esfericidad de Bartlett (Anexo Tabla S6), fue altamente significativa  $p < 0.05$ , confirmando la idoneidad de los datos para el PCA (Bhardwaj et al., 2017; Anbuselvan et al., 2018). Los dos primeros componentes principales representaron más del 70% de la varianza acumulada. En general el biplot de los dos primeros componentes principales permiten separar las muestras en función de la mayor o menor influencia que sobre su composición y propiedades tiene la actividad humana (efecto antrópico) y el medio terrestre vs oceánico.

#### **a) Suelos de marismas**

El biplot de los dos componentes principales en los suelos de marisma concentran el 65.3% de la varianza acumulativa, el PC1(47%) agrupa a la mayoría de los parámetros y metales pesados que guardan relación con la influencia continental o terrestre como son el tamaño de partícula, contenido de oxihidroxidos de Fe/Mn y Al total, influencia de la mina de sulfuros metálicos (Cu, Zn) y de la mina de dunitas serpentizadas (Cr, Ni, Co). El PC2 (18.3%) agrupa los parámetros que se relacionan con las condiciones Eh/pH (Fig. 6).

El PCA permite separar los cuatro suelos considerados. Las muestras de la marisma de Mera (SPM2) se agrupan con los parámetros relacionados con yacimientos de Cu, Zn, Fe en la cuenca del río Mera (IGME, 2019; Álvarez-Vázquez et al., 2017). Las muestras de la marisma de Esteiro (SPE2) se agrupa con los parámetros relacionados con la minería de dunita en la cuenca del río Landoi (IGME, 2019; Otero et al., 2000b) La marisma alta de Ladrado (Juncal, JL2) se caracteriza por potenciales redox elevados, predominado las condiciones óxicas a lo largo del perfil debido a la menor influencia mareal.

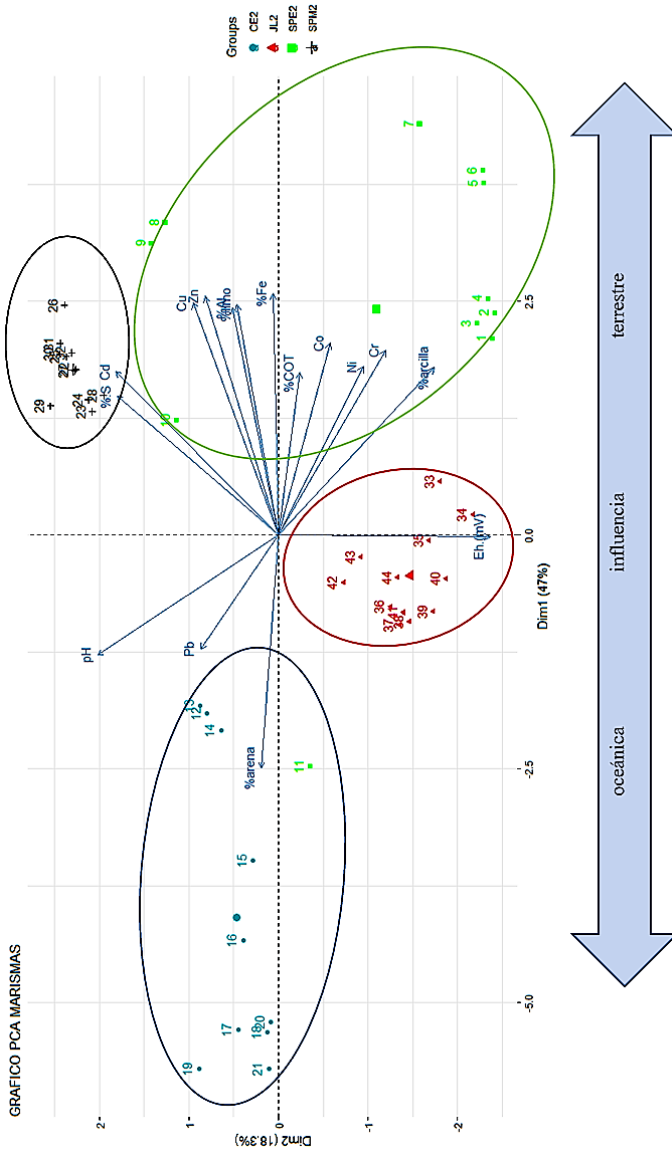


Fig. 6 Análisis de componentes principales para los suelos de marismas. biplot PCA1( 47%) versus PC2( 18.3%)

b) Sedimentos de la Ría

El biplot de sedimentos de la ría representa los dos componentes principales que agrupan el 73.5% de la varianza acumulativa. El PC1(55.5%) agrupa a la mayoría de los parámetros (textura, pH, Eh, ST, Al, Fe, CaCO<sub>3</sub>, COT, Ca, Cu, Zn, Cd) que reflejan la influencia de medio terrestres con varianzas positivas y oceánicos con variancias negativas. El PC2 (18%) agrupa la mayoría de los metales asociados a la minería de dunita: Co, Cr, Ni, Mg (Fig. 7).

El biplot muestra una tendencia de agrupación de las muestras con los parámetros en función de su origen. La ZI muestra un escenario similar al observado en la marisma de Mera (SPM2); esto es una potencial influencia por la mina de calcopirita situada en la parte alta de la cuenca del río Mera (IGME, 2019). Las muestras de la ZM, al igual que a la marisma de Esteiro (SPE2), se agrupan entorno a los 4 elementos (Co, Cr, Ni, Mg) cuya concentración está fuertemente influenciada por la mina de dunitas, Como ya se comentó anteriormente, estos elementos ingresan al sistema marisma-ría como material particulado transportado por las aguas del río Landoi (Otero et al., 2000, Moreno et al., 2001), que desemboca en la marisma de Esteiro afectando los suelos de la marisma de Esteiro y los sedimentos ZM y ZI. Las muestras de ZE se agrupan entorno a parámetros de macados por la influencia oceánica como son altos contenidos de CaCO<sub>3</sub>, Ca y arena, así como altos Eh y pH.



### **3.6.5 Factor de enriquecimiento (EF), índice de geo acumulación (Igeo) y riesgo ecológico (RI)**

Los cálculos para los sedimentos se han realizado considerando como niveles de fondo la concentración media de metal propuesta para sedimentos de Galicia (Macías & Calvo de Anta, 2009), mientras que para suelos se tomaron los valores del punto más profundo de cada núcleo, aproximadamente de 40 a 50 cm de profundidad (Tabla 2). Se asumió que las muestras profundas no están afectadas por procesos contaminantes.

El EF se calculó según la ecuación 1, utilizando como elemento normalizador el Al por ser un elemento de referencia de uso común para compensar las fluctuaciones en el tamaño y la composición del grano, ya que el contenido de Al total está estrechamente relacionado con el contenido de aluminosilicatos de la fracción arcilla, que es uno de los componentes del sedimento los cuales van asociados a elementos traza (Hakanson, 1980; Chatterjee et al., 2007; Islam et al., 2017). Para los sedimentos de la ría se usó el valor de fondo Al = 2.0%, valor propuesto para rocas ultrabásicas (Turekian, 1961; Wang et al., 2016).

#### a) EF e Igeo en suelos de marismas.

En un primer análisis cabe destacar que el EF de los diferentes metales traza mostró un comportamiento heterogéneo tanto con la profundidad, entre localidades como para los diferentes metales. Estos resultados sugieren que los eventos contaminantes en cada sistema marismas fueron diferentes (Romero et al., 2013). Adicionalmente para la marisma de Esteiro (muestras CE2, SPE2) la capacidad del sistema para la acumulación de metales (especialmente Ni y Cr) difiere entre la marisma baja y el canal.

En la Fig. 8, se representan los metales con valores de  $EF > 1.5$ . Para la muestra SPE2 los metales Co, Cr, Ni presentan un elevado grado de enriquecimiento en profundidad (15-35 cm), con máximo entre 20-25 cm. Todos los metales de las muestras CE2 tienen  $EF > 1.5$ .

en los primeros 20 cm, cabe destacar el elevado enriquecimiento del Ni con un  $EF > 3$ . En la muestra SPM2 únicamente Ni y Cd presentan valores de  $EF > 1.5$ , destacando el Cd con enriquecimiento a lo largo de todo el perfil hasta los 35 cm, mientras que el Ni presente un punto alto de enriquecimiento a los 15 cm que en superficie es máximo. En la muestra JL2 el Cd, Cu, Pb son los metales con un  $EF > 1.5$ , destacando el enriquecimiento de Cd y Cu en superficie. Cd y Cu también presentaron enriquecimientos similares en las marismas de Esteiro, Mera. El origen de este enriquecimiento podría ser la actividad agrícola, el Cu se encuentra en la concentración del fungicida y el Cd aparece asociado a fertilizantes fosfatados (Lorenzo et al., 2007; Alloway, 2010).

El Igeo mostró un patrón similar al EF; esto es, un comportamiento complejo dependiendo de cada, metal, profundidad y marisma (Fig. 9). Nuevamente se pone de manifiesto los elevados valores obtenidos para el Ni, Co y Cr en los suelos de la marisma de Esteiro. En el suelo SPE2, a lo largo de todo el perfil, y CE2, hasta los 20 cm, la mayoría de los metales presentan un Igeo entre  $0.0 < Igeo < 4.0$  que van de no contaminados a fuertemente contaminados. El Igeo presentó valores más modestos en los suelos de las marismas de Mera y Ladrado.

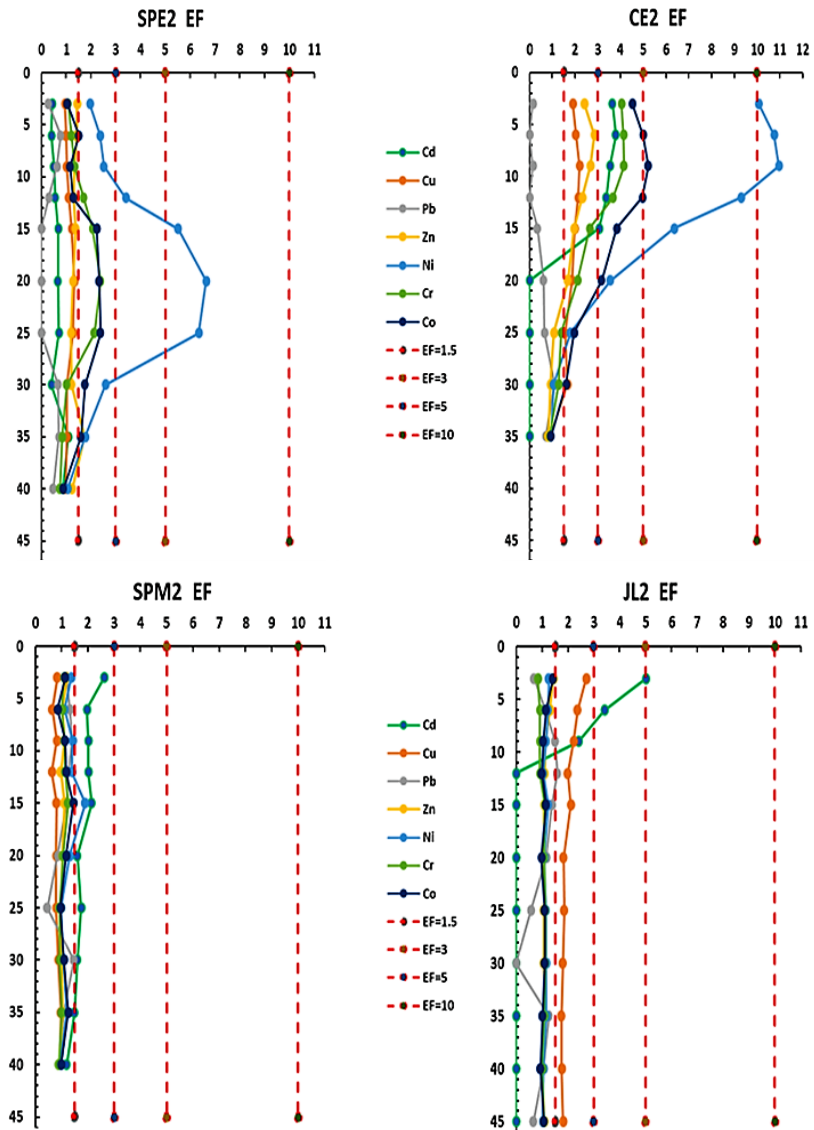


Fig. 8 Diagramas EF en profundidad de las cuatro marismas para metales con EF > 1.5. Línea roja discontinua representa el grado de enriquecimiento que va de (1.5-3.0) menor; (3.0-5.0) moderado; (5.0-10) alto; >10 muy alto.

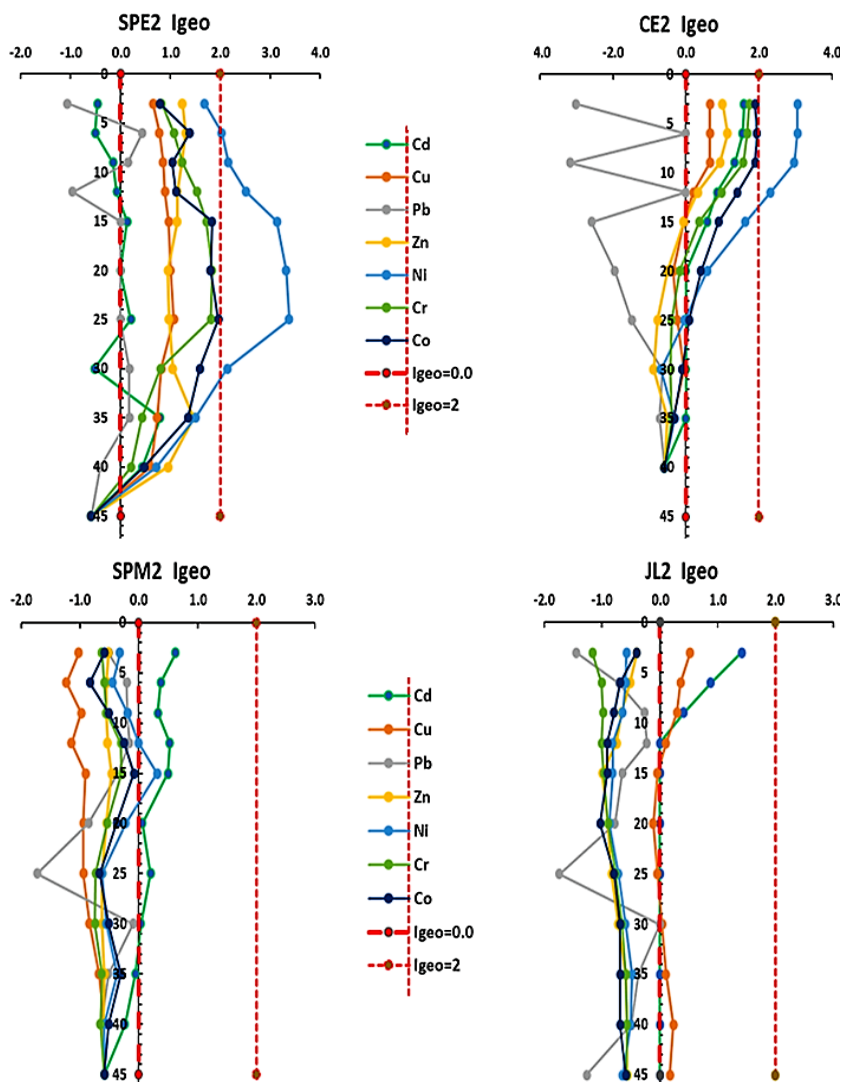


Fig. 9 Diagramas Igeo en profundidad de las cuatro marismas para metales con Igeo > 0. Línea roja no continua Igeo=0 no contaminado; Igeo = 2 moderada contaminación.

b) EF e Igeo sedimentos de la Ría

Los metales Cd, Co, Cu, Zn no presentaron enriquecimiento ( $EF < 1.5$ , Fig. 10 ). Por el contrario, Ni y Cr presentaron  $EF > 10$  en las tres zonas de la ría, que indica un muy alto enriquecimiento (Fig. 10) . El EF para el Ni osciló entre 3.1 a 45.1 para ZI, de 55.1 a 124.2 para ZM y 5.5 a 110.4 para ZE, presentando los valores más elevados en la zona media de la ría. El EF del Cr varió entre 5.6 a 56.5 ZI; 68.0 a 32.9 en ZM; 48 a 43 en ZE, con valores máximos presentes en la zona media de la Ría. El Co presenta un EF entre 5 a 10 en la ZM y ZE con valores promedios que indica un alto enriquecimiento de este metal. Confirmando que los dos metales se encuentran en concentraciones elevadas en la zona media de la Ría.



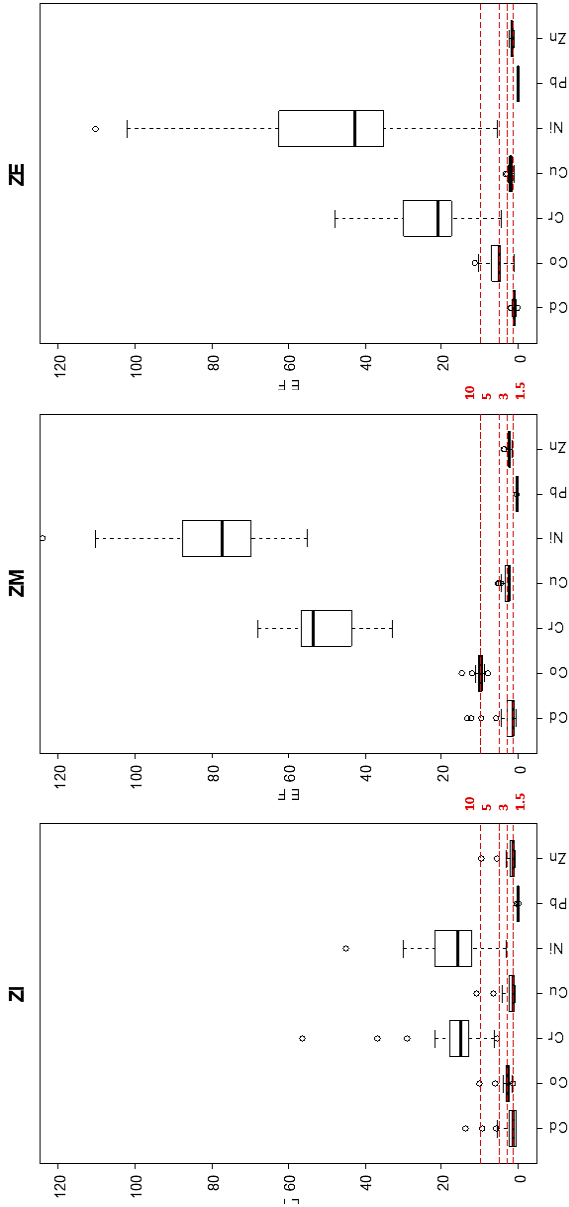


Fig. 10. Boxplot de factores de enriquecimiento (EF) de metales en las tres zonas de la ría. Zona Interna (ZI); zona media (ZM), zona externa (ZE). Línea discontinua representa el grado de enriquecimiento que va de (1.5-3.0) menor; (3.0-5.0) moderado; (5.0-10) alto; >10 muy alto

El factor Igeo para los metales Cd, Cu, Pb, Zn presentan valores  $< 1$  (Fig. 11), mientras que el Co, Cr, Ni presentaron valores en el rango de  $2 < Igeo < 4$  clasificándole como fuertemente contaminado según Muller (1969). El Igeo del Ni osciló entre 0.5 a 3.7 en ZI, entre 2.9 a 4.6 en ZM y entre 2.0 a 3.8 en ZE. El Cr presentó un rango entre 1.3 a 3.7 en ZI; 1.5 a 4.0 en ZM y -1.9 a 2.5 en ZE. Para Co el Igeo varió entre -0.7 a 0.7 en la ZI; 0.1 a 1.6 en ZM; -1.7 a 0.4 en ZE. Estos elevados valores del Igeo evidencia nuevamente la acumulación de Cr, Ni, y Co en relación con los valores medios establecidos para Galicia (Macías & Calvo de Anta, 2009) y confirman que la entrada del material enriquecido en Cr, Ni, y Co se producen desde dos localidades a través del río Landoi y desde el Puerto de Cariño donde se almacena y se embarca dunita extraída.



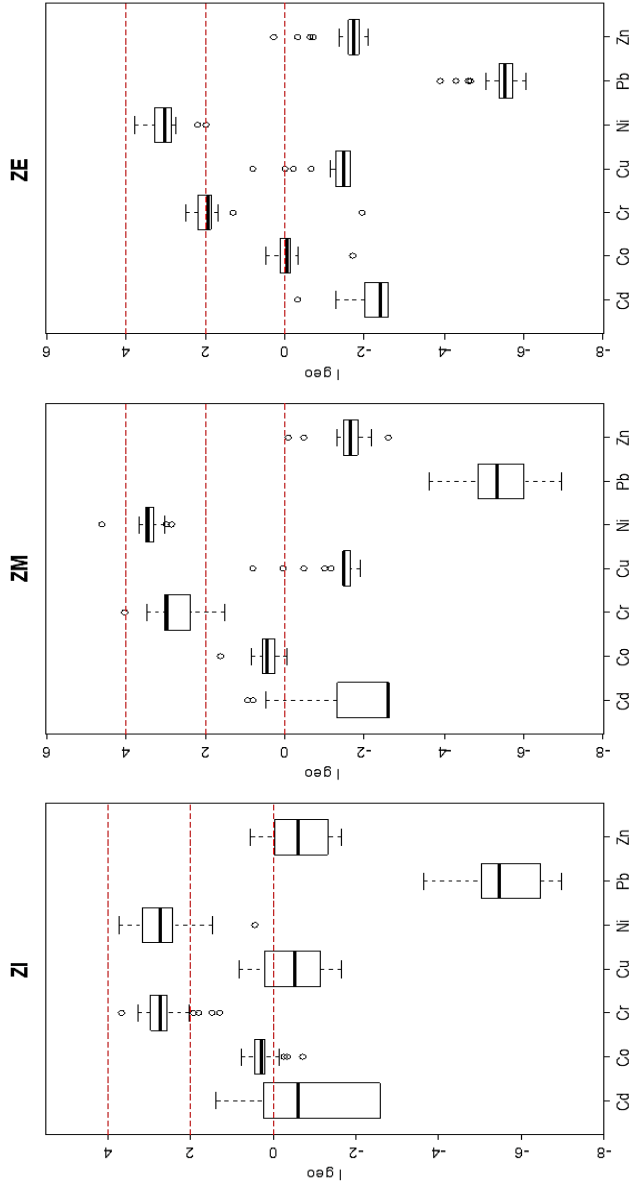


Fig. 11 Boxplot de índice de geo-acumulación (Igeo) de metales en las tres zonas de la ría. Zona Interna (ZI); zona media (ZM), zona externa (ZE). Línea no continua Igeo=0 no contaminado; Igeo = 2 moderada contaminación; Igeo = 4 fuerte contaminación.

### 3.6.6 Riesgo ecológico (RI)

El riesgo ecológico considera la toxicidad de los metales, la sensibilidad de las áreas de estudio y la diferencia entre los valores de fondo, calculándose con el conjunto de las ecuaciones 3, 4, 5.

#### a) Suelos de marismas

En la marisma de Esteiro los valores del riesgo individual fueron ( $E_r^i < 40$ ) para la mayoría de los metales tóxicos (Pb, Cu, Zn, Cr, Co). Para Cd y Ni destaca un riesgo individual moderado ( $40 < E_r^i < 80$ ) (Hakanson, 1980), con valores máximos de Cd ( $E_r^i = 78.1$  a 35 cm) y Ni ( $E_r^i = 77.8$  a 25 cm). Pero el riesgo ecológico global que es la suma de los riesgos individuales clasifica a la marisma de Esteiro con un riesgo moderado ( $150 < RI < 300$ ) siendo el máximo valor encontrado el  $RI = 188$  a una profundidad de 25 cm (Tabla 6).

Para los canales de la marisma de Esteiro (CE2) los valores máximos de  $E_r^i$  fueron de bajo riesgo individual ( $E_r^i < 40$ ) para Pb, Cu, Zn, Cr, Co, destacando que para Ni fue riesgo moderado ( $E_r^i = 62.5$  a 3 cm) y considerable para Cd ( $E_r^i = 135$  a 3 cm). El riesgo ecológico global  $RI = 252$  a 3 cm clasificándolos como ambientes con moderado riesgo. En los canales el mayor riesgo se encuentra en la superficie del perfil, lo que también guarda relación con la influencia de la mina de dunita, no existiendo una explicación clara para el caso del Cd.

En la marisma de Mera (SPM2) los valores máximos de ( $E_r^i$ ) fueron menores a 40 para todos los metales Pb, Cu, Zn, Ni, Cr, Co, clasificándolos de bajo riesgo individual para cada metal excepto el Cd que presentó un valor moderado ( $E_r^i = 69.3$  a 3 cm) y el riesgo ecológico global  $RI = 93$  a 15 cm indica un bajo riesgo ecológico en la marisma. Estos resultados indican que la potencial influencia de la minería de Fe-Cu-Zn en la cuenca alta del río Mera fue baja y actualmente cesado.

Tabla 6. Resumen de Riesgo Ecológico Global (RI); riesgo ecológico individual

Muestra	CF Cd	CF Pb	CF Cu	CF Zn	CF Ni	CF Cr	CF Co	Er Cd	Er Pb	Er Cu	Er Zn	Er Ni	Er Cr	Er Co	RI	
ZI	promedio	1.2	0.04	1.2	1.1	10.7	10.1	1.8	36.8	0.2	6.2	1.1	53.5	20.2	9.2	127
	desv.	1.0	0.02	0.6	0.5	3.8	2.5	0.3	30.0	0.1	3.2	0.5	18.9	5.0	1.5	31.7
	max.	3.9	0.12	2.7	2.2	19.9	19.2	2.5	116.4	0.6	13.3	2.2	99.3	38.4	12.7	201.9
	min.	0.3	0.01	0.5	0.5	2.1	3.7	0.9	7.5	0.1	2.4	0.5	10.3	7.4	4.6	52.8
N	64	64	64	64	64	64	64	64	64	64	64	64	64	64	64	64
ZM	promedio	0.6	0.04	0.7	0.5	16.6	11.0	2.1	19.0	0.2	3.3	0.5	82.8	22.0	10.6	138.4
	desv.	0.7	0.03	0.5	0.2	4.4	4.0	0.6	21.8	0.1	2.3	0.2	22.2	7.9	2.8	40.1
	max.	2.9	0.12	2.7	1.4	37.0	24.8	4.6	86.1	0.6	13.3	1.4	184.9	49.5	23.2	279.9
	min.	0.3	0.01	0.4	0.2	10.9	4.3	1.4	7.5	0.1	2.0	0.2	54.6	8.6	7.2	80.6
N	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27
ZE	promedio	0.4	0.04	0.7	0.6	12.7	6.1	1.5	10.9	0.2	3.5	0.6	63.5	12.2	7.5	98.3
	desv.	0.2	0.02	0.5	0.3	3.3	1.1	0.2	6.0	0.1	2.4	0.3	16.4	2.2	1.1	17.8
	max.	1.2	0.10	2.7	1.8	20.4	8.5	2.1	36.3	0.5	13.3	1.8	102.2	16.9	10.5	141.1
	min.	0.3	0.02	0.5	0.4	6.0	3.7	1.2	7.5	0.1	2.4	0.4	29.8	7.4	5.9	60.5
N	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
SP2E	promedio	1.5	0.97	2.5	3.1	7.7	3.3	3.7	45.0	4.9	12.7	3.1	38.3	6.7	18.5	129.1
	desv.	0.5	0.71	0.5	0.8	4.7	1.4	1.4	14.1	3.6	2.7	0.8	23.5	2.8	7.1	37.5
	max.	2.6	2.03	3.1	4.2	15.6	5.4	5.8	78.1	10.1	15.7	4.2	77.8	10.7	29.2	188.2
	min.	1.0	0.00	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	30.0	0.0	5.0	1.0	5.0	2.0	5.0	5.3
N	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11
CE2	promedio	1.9	0.44	1.6	1.7	5.6	2.5	3.1	56.0	2.2	8.2	1.7	27.9	5.0	15.5	116.5
	desv.	1.8	0.37	0.5	0.9	4.8	1.6	1.9	54.3	1.9	2.6	0.9	23.9	3.2	9.4	91.8
	max.	4.5	1.00	2.4	3.3	12.5	5.0	5.8	135.6	5.0	11.8	3.3	62.5	10.0	29.0	251.9
	min.	0.0	0.00	1.0	0.8	0.9	1.0	1.0	10.0	0.0	5.0	0.8	4.6	2.0	5.0	25.9
N	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
SPM2	promedio	1.7	1.08	0.8	1.0	1.2	1.0	1.1	51.7	5.4	4.1	1.0	6.1	2.0	5.5	75.8
	desv.	0.4	0.26	0.1	0.0	0.3	0.1	0.2	11.5	1.3	0.6	0.0	1.3	0.2	0.8	12.7
	max.	2.3	1.41	1.0	1.1	1.9	1.2	1.4	69.3	7.0	5.0	1.1	9.3	2.5	7.1	93.2
	min.	1.0	0.45	0.6	1.0	1.0	0.9	0.8	30.0	2.3	3.2	1.0	4.9	1.8	4.2	53.0
N	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11
JL2	promedio	0.8	0.84	1.6	0.9	1.0	0.9	0.9	24.4	4.2	8.1	0.9	4.8	1.7	4.6	48.7
	desv.	1.3	0.36	0.3	0.1	0.1	0.1	0.1	39.4	1.8	1.4	0.1	0.4	0.2	0.5	40.7
	max.	4.0	1.29	2.2	1.1	1.1	1.0	1.1	120.0	6.4	10.8	1.1	5.4	2.0	5.7	146.7
	min.	0.0	0.00	1.0	0.8	0.8	0.7	0.7	0.0	0.0	5.0	0.8	4.1	1.3	3.7	20.1
N	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12

La marisma de Ladrado (JL2) los valores máximos de ( $E_r^i$ ) fueron menores a 40 para Pb, Cu, Zn, Ni, Cr, Co, destacando que en la superficie del perfil el Cd, presentó un riesgo individual considerable ( $E_r^i = 120$  a 3 cm). El riesgo ecológico global  $RI = 147$  a 3 cm cataloga al área con bajo riesgo.

En general cabe concluir que a pesar del aporte de lodos de la mina de dunitas los suelos de las marismas de la ría de Ortigueira presentan un escenario de riesgo de toxicidad bajo.

#### b) Sedimentos de la Ría

En las tres zonas los factores de riesgo ecológico individual ( $E_r^i$ ) se analizó con los valores máximos del metal, lo que permitió identificar el riesgo asociado a su posible fuente.

En ZI los valores del riesgo individual en general fueron bajos ( $E_r^i < 40$ ) para la mayoría de los metales tóxicos (Pb, Cu, Zn, Cr, Co), destacando el Cd ( $E_r^i = 116$ ) en la desembocadura del río Mera y Ni ( $E_r^i = 99.3$ ) en la zona de influencia de la marisma de Esteiro. El riesgo ecológico global  $RI = 201$ , le confiere a ZI un riesgo ecológico moderado ( $150 < RI < 300$ ), siendo el Cd principal contribuyente a esta situación, ya que presenta un factor de respuesta toxica igual a  $T_r^i = 30$  el mayor de todos los factores analizados por su elevada toxicidad (Zhuang & Xuelu, 2014; Yang et al., 2016).

En ZM los valores máximos del riesgo individual en general fueron bajos ( $E_r^i < 40$ ) para la mayoría de los metales tóxicos (Cd, Pb, Cu, Zn, Co), excepto para para Ni ( $E_r^i = 184$ ) catalogado con un riesgo ecológico individual alto ( $160 < E_r^i < 320$ ) y para Cr ( $E_r^i = 49.5$ ) con un riesgo moderado, ambos en la zona de influencia de la marisma de Esteiro. El riesgo ecológico global para ZM fue moderado ( $RI = 279$ ).

En la ZE los valores máximos del riesgo individual fueron bajos ( $E_r^i < 40$ ) para la mayoría de los metales tóxicos (Cd, Pb, Cu, Zn, Cr,

Co) destacando el Ni ( $E_r^i = 102$ ) en la zona de influencia del puerto de Cariño. El riesgo ecológico global fue bajo ( $RI=141$ ).

En resumen, considerando conjuntamente los siete elementos traza, el riesgo ecológico global RI para la totalidad de la ría de Ortigueira osciló entre bajo y moderado ( $0 < RI < 300$ ). No obstante, los valores máximos de cada zona muestran que el Ni presenta un riesgo individual de moderado a considerable  $40 < (E_r^i) < 320$  en toda la ría, destacando en las zonas de influencia de la marisma de Esteiro y el puerto de Cariño, además el Cr presentó un riesgo individual ( $E_r^i$ ) moderado en la ZM influenciado por la marisma de Esteiro. Considerando la toxicidad de los metales analizados el orden descendente del riesgo ecológico individual ( $E_r^i$ ) fue  $Ni > Cd > Cr > Co > Cu > Pb > Zn$ , tanto para rías como marismas.

### 3.7 CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en este capítulo permiten extraer las siguientes conclusiones:

1. La composición y propiedades de los suelos de las marismas y sedimentos de la Ría muestran una gran heterogeneidad espacial y con la profundidad en el caso de las marismas. Esta heterogeneidad limita la aplicación de modelos generales sobre el comportamiento de sustancias tóxicas como son los metales pesados.
2. Los diferentes índices o factores utilizados han puesto de manifiesto un claro enriquecimiento de Co, Cr y Ni en prácticamente todo el sistema marisma-ría, incluyendo sedimentos y suelos de las marismas. No obstante, este enriquecimiento es especialmente relevante en los suelos de la marisma de Esteiro y en los sedimentos ZM y ZI de la Ría.
3. La presencia del Co, Ni y Cr tiene su origen en la explotación minera de las peridotitas serpentinizadas (dunitas) del afloramiento de Herbeira. Esta mina se ubica dentro de la cuenca de drenaje del río Landoi, que recibe parte de los lodos generados por la mina.

También el embarco de las dunitas en el puerto de Cariño conduce el enriquecimiento de Co, Cr y Ni en esta parte de la ría.

4. Los valores de enriquecimiento del Cr y Ni más elevados se obtuvieron en profundidad, lo que indica una clara disminución de los lodos contaminados procedente de la cantera.
5. El Cd y el Cu también muestran un enriquecimiento superficial que se relaciona con la actividad agrícola. No obstante, el Cd debería ser objeto de estudio más específicos debido a su elevada toxicidad.
6. Para los dos ambientes analizados, suelos de marismas y sedimentos de la Ría, el riesgo global (RI) osciló entre bajo a moderado. Las zonas con mayor riesgo ecológico fueron: marismas de Esteiro y Mera y la zona media de la ría de Ortigueira.
7. Los elementos tóxicos que más contribuyen al deterioro ambiental de la ría de Ortigueira son el Ni y Cr en el entono de la desembocadura del río Landoi (marisma de Esteiro, ZM y ZI) y el Cd y Cu en los suelos de la marisma de Ladrado y ZI cuyo origen no está claro. Puede ser consecuencia del uso de pesticidas y fertilizantes o también del efecto de una antigua mina de sulfuros ubicadas en la parte alta de la cuenca del río Mera.

**BIBLIOGRAFÍA**

- Alloway, B. (2010). *Heavy Metals in Soils* (22 ed.). Canada: Springer. doi:10.1007/978-94-007-4470-7
- Álvarez-Vázquez, M. Á., Caetano, M., Álvarez-Iglesias, P., Pedrosa-García, M. d., Calvo, S., De Uña-Álvarez, E., . . . Prego, R. (2017). Natural and Anthropocene fluxes of trace elements in estuarine sediments of Galician Rias. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 30, 1-14. doi:10.1016/j.ecss.2016.08.022
- Anbuselvan, N., Senthil Nathan, D., & Sridharan, M. (2018). Heavy Metal Assessment in Surface Sediments off Coromandel Coast of India: Implication on Marine Pollution. *Marine Pollution Bulletin*, 131, 712-726. doi:10.1016/j.marpolbul.2018.04.074
- Arenas, J., Carrero, G., Mediavilla, C., Silgado, A., & Vázquez, E. (2001). Actuaciones realizadas tras el accidente de Aznalcóllar. *Boletín Geológico y Minero*, 35-56. Retrieved from [https://www.igme.es/Boletin/2001/112\\_esp\\_2-2001/2-ACONTECIMIENTO.pdf](https://www.igme.es/Boletin/2001/112_esp_2-2001/2-ACONTECIMIENTO.pdf)
- Bernárdez, P., Prego, R., Giralt, S., Esteve, J., Caetano, M., Parra, S., & Francés, G. (2012). Geochemical and mineralogical characterization of surficial sediments from the Northern Rias: Implications for sediment provenance and impact of the source rocks. *Marine Geology*, 291-294, 63-72. doi:10.1016/j.margeo.2011.11.003
- Bhardwaj, R., Gupta, A., & Garg, J. (2017). Evaluation of heavy metal contamination using environmetrics and indexing approach for River Yamuna, Delhi stretch, India. *Journal Water Science* Volume , 31, 52-66. doi:10.1016/j.wsj.2017.02.002
- Birch, G., & Olmos, M. (2008). Sediment-bound heavy metals as indicators of human influence and biological risk in coastal water

- bodies. *ICES Journal of Marine Science*, 65(8), 1407–1413. doi:10.1093/icesjms/fsn139
- Buat-Menard, P., & Chesselet, R. (1979). Variable influence of the atmospheric flux on the trace metal chemistry of oceanic suspended matter. *Earth and Planet Science letters*, 42(3), 399–411. doi:10.1016/0012-821X(79)90049-9
- Carballeira, A., Carral, E., & Puente, X. V. (1997). Estado de Conservación de la costa de Galicia. Nutrientes y metales pesados en sedimentos y organismos intermareales. Santiago de Compostela: Imprenta Universitaria Santiago de Compostela.
- Chatterjee, M., Silva Filho, E., Sarkar, S., Sella, S., Bhattacharya, A., Satpathy, K., Bhattacharya, B. (2007). Distribution and possible source of trace elements in the sediment cores of a tropical macrotidal estuary and their ecotoxicological significance. *Environ. Int.*, 33(3), 346 - 356.
- Cobelo-García, A., & Labandeira, A. P. (2005). Two opposite cases of metal accumulation in ria sediments: Ferrol and Corme-Laxe (Galicia, NW Iberian Peninsula). *Ciencias marinas*, 31(4), 653-659. doi:10.7773/cm.v31i4.31
- Ding, ., Ye, S., Yuan, H., & Krauss, K. W. (2018). Spatial distribution and ecological risk assessment of heavy metals in coastal surface sediments in the Hebei Province offshore area, Bohai Sea, China. *Marine Pollution Bulletin*, 131, 655–661. doi:10.1016/j.marpolbul.2018.04.060
- Ferreira, T., Otero, X., Vidal-Torrado, P., & Macías, F. (2007). Effects of bioturbation by root and crab activity on iron and sulfur biochemistry in mangrove substrate. *Geoderma*, 142 (1-2), 36-46. doi:10.1016/j.geoderma.2007.07.010
- Gee, G., & Bauder, J. (1986). Particle-size analysis. (A. Klute, Ed.) doi:10.2136/sssabookser5.1.2ed.c15

- Guan, C., Wang, W., Zhou, C., Muscente, A., Wan, B., Chen, X., . . . Ouyang, Q. (2017). Controls on fossil pyritization: Redox conditions, sedimentary organic matter content, and Chuariapreservation in the Ediacaran Lantian Biota. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 474, 26-35. doi:10.1016/j.palaeo.2016.05.013
- Hachiya, N. (2006). The history and the present of Minamata disease - Entering the second half a century. *Japan Medical Association Journal* 49(3), 112-118. Retrieved from [https://www.researchgate.net/publication/286793762\\_The\\_history\\_and\\_the\\_present\\_of\\_Minamata\\_disease\\_-\\_Entering\\_the\\_second\\_half\\_a\\_century/citations](https://www.researchgate.net/publication/286793762_The_history_and_the_present_of_Minamata_disease_-_Entering_the_second_half_a_century/citations)
- Hakanson, L. (1980). An Ecological Risk Index for Aquatic Pollution Control A Sedimentological Approach. *Water Reserch*, 8(14), 975-1001. Retrieved from [https://www.researchgate.net/profile/Lars\\_Hakanson/publication/235936664\\_An\\_Ecological\\_Risk\\_Index\\_for\\_Aquatic\\_Pollution\\_Control\\_-\\_A\\_Sedimentological\\_Approach/links/0fcfd5124f1a12671a000000.pdf](https://www.researchgate.net/profile/Lars_Hakanson/publication/235936664_An_Ecological_Risk_Index_for_Aquatic_Pollution_Control_-_A_Sedimentological_Approach/links/0fcfd5124f1a12671a000000.pdf)
- Harada, M. (1995). Minamata Disease: Methylmercury Poisoning in Japan Caused by Environmental Pollution. *Critical Reviews in Toxicology*, 25(1), 1-24. doi:10.3109/10408449509089885
- Hedges, J. I., & Keil, R. G. (1995). Sedimentary organic matter preservation: an assessment and speculative synthesis. *Marine Chemistry*, 49, 81-115. doi:10.1016/0304-4203(95)00008-F
- Hu, B., Li, J., Zhao, J., Yang, J., Bai, F., & Dou, Y. (2013). Heavy metal in surface sediments of the Liaodong Bay, Bohai Sea: Distribution, contamination, and sources. *Environmental monitoring and assessment*, 185, 5071-5083. doi:10.1007/s10661-012-2926-0

- IGME. (2019). Sitios web geocientíficos del IGME. (S. w. IGME, Producer) Retrieved from <http://info.igme.es/catalogo/catalog.aspx?catalog=2&shim=true&shdt=false&shbt=true&shpt=false&shfp=false&shsf=false&shfo=false&master=infoigme&lang=spa>
- Islam, M., Al-mamun, A., Hossain, F., Quraishi, S., Nahe, K., Khan, R., . . . Nahid, F. (2017). Contamination and ecological risk assessment of trace elements in sediments of the rivers of Sundarban mangrove forest, Bangladesh. *Marine Pollution Bulletin* , 124(1), 356-366. doi:10.1016/j.marpolbul.2017.07.059
- Kowalska, J., Mazurek, R., Gasiorek, M., & Zaleski, T. (2018). Pollution indices as useful tools for the comprehensive evaluation of the degree of soil contamination—A review. *Environ Geochem Health*, 40(6), 2395-2420. doi:10.1007/s10653-018-0106-z
- Lorenzo, F., Alonso, A., Pellicer, M. J., Pagés, J. L., & Pérez-Arlucea, M. (2007). Historical analysis of heavy metal pollution in three estuaries on the north coast of Galicia (NW Spain). *Environ Geol*, 52, 789-802. doi:10.1007/s00254-006-0516-6
- Macías, F., & Calvo de Anta, R. (2009). Niveles Genéricos de Referencia de metales pesados y otros elementos traza en suelos de Galicia. Galicia: Xunta de Galicia.
- Muller, G. (1969). Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River. *GeoJournal*, 2(3), 109-118. Retrieved from [https://www.researchgate.net/publication/308054537\\_Index\\_of\\_geoaccumulation\\_in\\_sediments\\_of\\_the\\_Rhine\\_River](https://www.researchgate.net/publication/308054537_Index_of_geoaccumulation_in_sediments_of_the_Rhine_River)
- Naser, H. A. (2013). Assessment and management of heavy metal pollution in the marine environment of the Arabian Gulf: a review. *Marine Pollution Bulletin*, 72(1), 6–13. doi:10.1016/j.marpolbul.2013.04.030

- Ospina-Alvarez, N., Prego, R., Alvarez, I., deCastro, M., Alvarez-Ossirio, M., Pazos, Y., . . . Varela, M. (2010). Oceanographical patterns during a summer upwelling–downwelling event in the Northern Galician Rias: Comparison with the whole Ria system (NW of Iberian Peninsula). *Continental Shelf Research* 30, 1362–1372. doi:10.1016/j.csr.2010.04.018
- Otero, X. L. (2000). *Biogeoquímica de Metales Pesados en Ambientes Sedimentarios Marinos*. Santiago de Compostela: USC Tesis PhD.
- Otero, X. L., Calvo de Anta, R., & Macías, F. (2009a). Iron geochemistry under mussel rafts in the Galician ria system (Galicia-NW Spain). *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 81, 83–93. doi:10.1016/j.ecss.2008.10.006
- Otero, X. L., Ferreira, T., M.A., H.-D., Partiti, C., Jr, S., & Vidal-Torrado P. Macías, F. (2009b). Geochemistry of iron and manganese in soils and sediments of a mangrove system, Island of Pai Matos (Cananea — SP, Brazil). *Geoderma*, 148(3-4), 318-335. doi:10.1016/j.geoderma.2008.10.016
- Otero, X. L., Huerta-Diaz, M., & Macías, F. (2000b). Heavy metal geochemistry of saltmarsh soil from the Ria of Ortigueira (mafic and ultramafic areas, NW Iberian Peninsula). *Environmental Pollution*, 110(2), 285-296. doi:10.1016/S0269-7491(99)00302-4
- Otero, X. L., Sánchez, J., & Macías, F. (2000a). Bioaccumulation of heavy metals in thionic fluvisols by a Marine Polychaete: The role of Metal Sulfides. *Journal of Environment Qualit*, 29(4), 1133. doi:10.2134/jeq2000.00472425002900040014x#
- Otero, X. L., Vidal-Torrado, P., & Calvo de Anta, R. M. (2005). Trace elements in biodeposits and sediments from mussel culture in the Ría de Arousa (Galicia, NW Spain). *Environmental Pollution*, 136(1), 119-134. doi:10.1016/j.envpol.2004.11.026

- Pan, K., & Wang, W.-X. (2012). Trace metal contamination in estuarine and coastal environments in China. *Science of The Total Environment*, 421(422), 3-16. doi:10.1016/j.scitotenv.2011.03.013
- Pejman, A., Bidhendi, G. N., Ardestani, M., Saeedi, M., & Baghvand, A. (2017). Fractionation of heavy metals in sediments and assessment of their availability risk: A Case study in the northwestern of Persian Gulf. *Marine Pollution Bulletin*, 114(2), 881-887. doi:10.1016/j.marpolbul.2016.11.021
- Pérez-Fernández, B., Viñas, L., & Besada, V. (2020). Concentrations of organic and inorganic pollutants in four Iberian estuaries, North Eastern Atlantic. Study of benchmark values estimation. *Marine Chemistry*, 224, 103828. doi:10.1016/j.marchem.2020.103828
- Prego, R., Caetano, M., Ospina, N., Raimundo, J., & Vale, C. (2014). Basin-scale contributions of Cr, Ni and Co from Ortegal Complex to the surrounding coastal environment (SW Europe). *Science of Total Environment*, 468-469, 495-504. doi:10.1016/j.scitotenv.2013.08.036
- R Core Team. (2013). R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing. Vienna, Austria. Retrieved from <http://www.R-project.org/>
- Ramírez-Pérez, A., de Blas, E., & Otero, X. (2020). Iron pyritization in shallow methane fields in sediments of the Ría de Vigo (NW Iberian Peninsula). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 235, 106568. doi:10.1016/j.ecss.2019.10656
- Riba, I., DelValls, T., Forja, J., & Gómez-Parra, A. (2002). *Marine Pollution Bulletin* 44, 39-47.
- Rodríguez, M., Nombela, M., Vilas, F., & Rey, L. (1987). Estudio sedimentológico del litoral gallego: II Relación entre la distribución granulométrica y el contenido de carbonatos

biogénicos de las playas de las rias de Pontevedra y Arousa. Cuaderno de Laboratorio Xeolóxico de Laxe 11, 11-20.

- Romero, A., González, I., Fernández, I., & Galán, E. (2013). Evaluation of trace element contamination changes in soils using a new normalization factor Application to the Guadiamar soils (SW Spain) affected by a mine spill in 1998. *Journal of Geochemical Exploration*, 124, 29 - 39. doi:10.1016/j.gexplo.2012.07.010
- Rubio, B., Nombela, M., & Vilas, F. (2000). Geochemistry of Major and Trace Elements in Sediments of the Ria de Vigo (NW Spain): an Assessment of Metal Pollution. *Marine Pollution Bulletin* , 40(11), 968-980. doi:10.1016/S0025-326X(00)00039-4Get
- Rubio, B., Pye, K., Rae, J., & Rey, D. (2001). Sedimentological characteristics, heavy metal distribution and magnetic properties in subtidal sediments, Ria de Pontevedra, NW Spain. *Sedimentology* , 48, 1277-1296.
- Salomons, W. (1980). Trace metal analysis on polluted sediments. *Environmental Technology*, 1, 506.
- Salomons, W., & Förstner, U. (1984). *Metals in the hydrocycle*. Berlin: Springer, Heidelberg. doi:10.1007/978-3-642-69325-0\_1
- Turekian, K. H. (1961). Distribution of the Elements in some major units of the Earth's crust. *Geological Society of America Bulletin* 72, 175-192. Retrieved from [http://ees2.geo.rpi.edu/bopp/Students/Alexandra%20and%20Jennifer/Background%20metals%20\(blount+berds\)/refrences/Distribution%20of%20Elements%20-%20Turekian%20&%20Wedepohl%201961.pdf](http://ees2.geo.rpi.edu/bopp/Students/Alexandra%20and%20Jennifer/Background%20metals%20(blount+berds)/refrences/Distribution%20of%20Elements%20-%20Turekian%20&%20Wedepohl%201961.pdf)
- Tyson, R. (2001). Sedimentation rate, dilution, preservation and total organic carbon:some results of a modelling study. *Organic Geochemistry*(32), 333-339. doi:10.1016/S0146-6380(00)00161-3

- Wang, Y., Wei, Y., Guo, P., Pan, J., Wu, Q., & Liu, N. (2016). Distribution variation of heavy metals in maricultural sediments and their enrichment, ecological risk and possible source—A case study from Zhelin bay in Southern China. *Marine Pollution*(113), 240 - 246. doi:10.1016/j.marpolbul.2016.09.028
- Wang, Y., Zhou, L., Zheng, X., Qian, P., & Wu, Y. (2012). Influence of *Spartina alterniflora* on the mobility of heavy metals in salt marsh sediments of the Yangtze River Estuary, China. *Environ Sci Pollut Res*(20), 675 -1685. doi:10.1007/s11356-012-1082-y
- Xu, G., & Gao, Y. (2014). Atmospheric trace elements in aerosols observed over the Southern Ocean and coastal East Antarctica. *Polar Research* , 33(1). doi:10.3402/polar.v33.23973
- Xu, Y., Sun, X., Zhang, Q., Li, X., & Yan, Z. (2018). Iron plaque formation and heavy metal uptake in *Spartina alterniflora* at different tidal levels and waterlogging conditions. *Ecotoxicology and Environmental Safety*(153), 91 -100. doi:10.1016/j.ecoenv.2018.02.008
- Xunta de Galicia, Consellería do Medio Rural e do Mar. (2012). *Estudo Integral das Rías Altas*. Santiago de Compostela: Xunta de Galicia.
- Yang, Q., Hu, G., Yu, R., He, H., & Lin, C. (2016). Distribution, fractionation, and contamination assessment of heavy metals in offshore surface sediments from western Xiamen Bay, China. *Acta Geochim* 35(4), 355-367. doi:10.1007/s11631-016-0101-y
- Zhu, L., Liu, J., Xu, S., & Xie, Z. (2017). Deposition behavior risk assessment and source identification of heavy metals in reservoir sediments of Northeast China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 142, 454–463. doi:10.1016/j.ecoenv.2017.04.039
- Zhuang, W., & Xuelu, G. (2014). *Integrated Assessment of Heavy Metal Pollution in the Surface Sediments of the Laizhou Bay and*

the Coastal Waters of the Zhangzi Island, China: Comparison among Typical Marine Sediment Quality Indices. PLoS One, 9(4), e94145. doi:10.1371/journal.pone.0094145



ANEXO CAPÍTULO 3

Tabla S1

Estadística descriptiva. Parámetros fisicoquímicos, componentes y concentración de metales traza en suelos de marisma y sedimentos de la ría de Ortigueira

Muestra	pH	Eh (mV)	% COT	% S	Al%	% Fe	Co	Cr	Cu	Ni	Zn	Cd	Pb
SPE2	6.24	459	6.31	0.69	2.24	4.73	31	234	33	410	71	0.07	0.49
SPE2	6.32	490	5.00	0.56	2.36	4.73	47	277	36	520	74	0.07	1.38
SPE2	6.29	379	5.14	0.49	2.42	3.63	37	312	38	570	70	0.09	1.13
SPE2	6.32	332	5.13	0.46	2.31	3.30	39	380	39	730	66	0.10	0.53
SPE2	6.38	249	4.78	0.43	2.18	4.02	64	436	41	1117	66	0.11	0.00
SPE2	6.4	163	4.26	0.35	2.05	4.73	63	471	42	1271	58	0.10	0.00
SPE2	6.36	13	4.32	0.32	2.24	4.73	70	463	44	1323	59	0.12	0.00
SPE2	6.89	-38	6.28	0.51	2.33	6.16	54	230	37	560	62	0.07	1.16
SPE2	6.62	0	6.34	0.51	2.19	5.17	46	178	35	360	83	0.18	1.16
SPE2	7	-29	6.74	0.48	2.13	3.52	25	153	32	210	58	0.14	0.77
SPE2	7.05	53	1.46	0.09	0.91	1.37	12	88	14	85	20	0.07	0.68
CE2	7.31	146	2.99	0.23	1.47	3.19	28	211	26	350	48	0.11	0.61
CE2	7.39	115	3.06	0.22	1.38	3.08	29	202	26	350	53	0.11	0.00
CE2	7.16	129	3.17	0.22	1.28	2.97	28	187	26	330	46	0.10	0.55
CE2	7.18	121.5	1.91	0.15	0.96	2.03	20	124	19	210	30	0.07	0.00
CE2	7.13	114	1.43	0.10	0.87	1.63	14	81	16	130	23	0.06	0.83
CE2	7.18	12	0.92	0.07	0.75	1.07	10	56	13	63	17	0.00	1.28
CE2	6.92	69	0.86	0.06	0.96	0.89	8	48	14	41	14	0.00	1.77
CE2	7.07	-21	0.68	0.03	1.03	0.69	7	47	16	26	13	0.00	3.17
CE2	6.61	80	0.60	0.04	1.52	0.88	6	48	13	34	17	0.00	3.01
CE2	6.97	213	0.65	0.04	1.19	0.86	5	42	11	28	16	0.03	3.29
SPM2	6.8	-39	7.31	0.68	2.32	3.52	19	131	37	202	84	0.25	1.37
SPM2	6.8	-39	7.22	0.67	2.60	2.86	16	135	32	185	82	0.21	1.69
SPM2	6.83	-61	7.38	0.66	2.43	2.81	20	138	38	221	82	0.20	1.70
SPM2	6.83	-61	5.82	0.49	2.81	3.52	24	164	34	252	83	0.23	1.75
SPM2	6.67	-58	4.98	0.42	2.58	4.29	27	166	40	313	87	0.22	1.53
SPM2	6.82	-78	4.34	0.34	2.58	3.74	22	140	39	216	82	0.17	1.08
SPM2	6.77	-83	4.88	0.38	2.59	3.30	18	122	39	164	78	0.18	0.59
SPM2	6.92	-92	4.85	0.38	2.52	3.63	20	121	42	172	78	0.16	1.83
SPM2	6.76	-85	4.40	0.33	2.53	3.96	23	131	47	195	80	0.15	1.36
SPM2	6.75	-76	3.49	0.33	2.80	4.29	20	129	50	168	79	0.14	1.25
SPM2	6.75	-73	3.20	0.29	2.62	4.62	19	135	50	168	80	0.11	1.30
JL2	6.3	456	9.73	0.77	1.92	3.08	17	103	28	129	65	0.10	0.74
JL2	6.01	428	8.22	0.70	1.95	3.08	14	115	25	128	60	0.07	1.23
JL2	6.14	304	8.12	0.68	2.01	3.19	13	117	24	123	54	0.05	1.67
JL2	6.36	146	7.91	0.62	1.96	2.20	12	115	21	109	51	0.00	1.72
JL2	6.42	108	9.34	0.60	1.67	1.96	12	118	19	109	43	0.00	1.28
JL2	6.42	151	6.15	0.41	1.83	2.86	11	124	18	105	46	0.00	1.17
JL2	6.38	184	3.59	0.28	1.91	3.08	13	136	19	117	48	0.00	0.60
JL2	6.27	157	2.64	0.21	2.06	3.30	14	147	20	127	52	0.00	0.00
JL2	6.29	145	1.93	0.17	2.23	2.53	14	154	21	138	57	0.00	1.55
JL2	6.36	-43	2.32	0.20	2.42	2.97	14	156	23	135	58	0.00	1.43
JL2	6.39	-20	2.54	0.21	2.26	3.96	15	155	22	123	58	0.00	0.84
JL2	6.36	105	2.45	0.19	2.41	4.18	15	154	13	128	57	0.03	1.34

**Tabla S2**

Análisis estadístico. Resultados de la ANOVA y Concentración media ( $\pm$ DE) de metales traza en suelos de marisma y sedimentos de la ría de Ortigueira

Valores p del Test de Kruskal-Wallis para diferencias significativas  $p < 0.05$  para metales totales entre 4 muestras de suelos marismas y 3 sedimentos de

Metal	Sedimentos ría						Suelos marismas						H	gl	P
	ZI	ZM	ZE	SPE2	CE2	SPM2	JL2	n=12	n=10	n=11	n=11	n=12			
	n=64	n=27	n=26	n=11	n=10	n=11									
Cd (µg/g)	0.132±0.10	0.041±0.03	0.036±0.02	0.102±0.03	0.044±0.05	0.183±0.04	0.018±0.03	70.26	<0.001						
Co (µg/g)	28.1±4.6	32.49±8.6	22.4±4.5	44.4±17	15.5±9.4	20.7±2.9	13.7±1.5	84.46	<0.001						
Cr (µg/g)	231.8±57	252±90	134.5±35	292.9±124	104.6±66	137.5±14	132.8±18	80.08	<0.001						
Cu (µg/g)	18.3±9.4	9.7±6.7	10.2±6.8	35.5±7.7	18±5.6	40.7±5.7	21.1±3.7	92.40	<0.001						
Ni (µg/g)	312.6±110	483±129	370±95	650.5±398	156.2±133	205.1±42	122.6±10	78.56	<0.001						
Pb (µg/g)	0.8±0.4	0.9±0.6	0.8±0.4	0.7±0.5	1.5±1.2	1.4±0.3	1.1±0.5	22.48	<0.001						
Zn (µg/g)	52.2±24.4	25.3±10.9	27.7±15.3	62.5±15.3	27.7±14	81.4±2.6	54.1±6.1	85.94	<0.001						
Al (%)	1.3±0.7	0.4±0.3	0.7±0.5	2.1±0.4	1.1±0.2	2.5±0.1	2.0±0.2	123.29	<0.001						
Fe (%)	3±0.7	2.6±0.7	2.2±0.4	4.2±1.1	1.7±0.9	3.6±0.5	3.0±0.6	63.89	<0.001						

H: Estadístico  
gl: grados de libertad

**Tabla S3**

Matriz de correlación de Spearman

Para los sedimentos de la ría por zonas de muestre ZI, ZM, ZE. En negro las correlaciones significativas para \* p<0.05; \*\*p<0.001

rías N=117	COT	Fe	ST	Al	Ca	Mg	CaCO <sub>3</sub>	Co	Cr	Ni
COT	1.000	<b>0.494**</b>	<b>0.733**</b>	<b>0.441**</b>	<b>-0.368**</b>	<b>-0.535**</b>	<b>-0.521**</b>	-0.182	<b>0.0193**</b>	<b>-0.633**</b>
Fe		1.000	<b>0.515**</b>	<b>0.507**</b>	<b>-0.503**</b>	0.0432	<b>-0.721**</b>	<b>0.461**</b>	<b>0.592**</b>	-0.116
ST			1.000	<b>0.488**</b>	<b>-0.332**</b>	<b>-0.497**</b>	<b>-0.465**</b>	-0.122	0.0864	<b>-0.66**</b>
Al				1.000	-0.148	<b>-0.194*</b>	<b>-0.447**</b>	0.0807	<b>0.24*</b>	<b>-0.466**</b>
Ca					1.000	<b>0.433**</b>	<b>0.866**</b>	<b>0.199*</b>	0.135	<b>0.294*</b>
Mg						1.000	<b>0.324**</b>	<b>0.822**</b>	<b>0.659**</b>	<b>0.898**</b>
CaCO <sub>3</sub>							1.000	-0.0094	-0.148	<b>0.356**</b>
Co								1.000	<b>0.828**</b>	<b>0.66**</b>
Cr									1.000	<b>0.422**</b>
Ni										1.000

ZI N=64	COT	Fe	ST	Al	Ca	Mg	CaCO <sub>3</sub>	Co	Cr	Ni
COT	1.000	<b>0.682**</b>	<b>0.846**</b>	-0.016	<b>-0.615**</b>	<b>-0.679**</b>	<b>-0.647**</b>	<b>-0.37*</b>	-0.217	<b>-0.642**</b>
Fe		1.000	<b>0.619**</b>	-0.0014	<b>-0.805**</b>	<b>-0.254*</b>	<b>-0.776**</b>	0.179	0.198	-0.198
ST			1.000	0.00439	<b>-0.627**</b>	<b>-0.686**</b>	<b>-0.619**</b>	<b>-0.387*</b>	<b>-0.309*</b>	<b>-0.653**</b>
Al				1.000	-0.033	-0.0699	0	-0.0564	-0.136	-0.0191
Ca					1.000	<b>0.495**</b>	<b>0.982**</b>	0.122	0.078	<b>0.436**</b>
Mg						1.000	<b>0.544**</b>	<b>0.805**</b>	<b>0.653**</b>	<b>0.975**</b>
CaCO <sub>3</sub>							1.000	0.188	0.114	<b>0.496**</b>
Co								1.000	<b>0.66**</b>	<b>0.838**</b>
Cr									1.000	<b>0.696**</b>
Ni										1.000

Tabla S3 Continuación

ZM n=27	COT	Fe	ST	Al	Ca	Mg	CaCO3	Co	Cr	Ni
COT	1.000	0.0534	<b>0.635**</b>	-0.085	0.168	-0.163	0.139	0.0982	0.121	-0.334
Fe		1.000	0.126	<b>0.601**</b>	<b>-0.415*</b>	<b>0.812**</b>	<b>-0.712**</b>	<b>0.771**</b>	<b>0.898**</b>	<b>0.563**</b>
ST			1.000	0.261	0.224	0.118	0.141	<b>0.415*</b>	0.252	-0.253
Al				1.000	0.222	<b>0.734**</b>	-0.2	<b>0.709**</b>	<b>0.714**</b>	0.12
Ca					1.000	-0.21	<b>0.797**</b>	-0.141	-0.171	<b>-0.715**</b>
Mg						1.000	<b>-0.562*</b>	<b>0.807**</b>	<b>0.743*</b>	<b>0.597**</b>
CaCO3							1.000	<b>-0.486*</b>	<b>-0.55*</b>	<b>-0.631**</b>
Co								1.000	<b>0.831**</b>	<b>0.396*</b>
Cr									1.000	0.386
Ni										1.000

ZE N= 26	COT	Fe	ST	Al	Ca	Mg	CaCO3	Co	Cr	Ni
COT	1.000	0.372	0.212	0.357	-0.302	-0.315	<b>-0.461*</b>	-0.187	-0.341	-0.326
Fe		1.000	-0.262	0.38	<b>-0.801**</b>	0.0778	<b>-0.735**</b>	0.324	0.15	0.18
ST			1.000	<b>0.457*</b>	0.343	<b>-0.534**</b>	0.201	<b>-0.412*</b>	<b>-0.581**</b>	<b>-0.636**</b>
Al				1.000	<b>-0.352*</b>	<b>-0.577**</b>	<b>-0.41*</b>	-0.379	<b>-0.576**</b>	<b>-0.581**</b>
Ca					1.000	0.0443	<b>0.931**</b>	-0.169	-0.0274	-0.109
Mg						1.000	0.131	<b>0.885**</b>	<b>0.941**</b>	<b>0.957**</b>
CaCO3							1.000	-0.0574	0.109	0.0191
Co								1.000	<b>0.892**</b>	<b>0.876**</b>
Cr									1.000	<b>0.951**</b>
Ni										1.000

**Tabla S4**

Matriz de correlación de Spearman entre componentes y metales traza para suelos de marisma

n=44	COT	%Fe	%Al	ST	pH	Eh	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
%COT	1.000	<b>0.354</b>	<b>0.391</b>	0.284	<b>-0.398</b>	0.0976	<b>0.435</b>	<b>0.324</b>	0.204	<b>0.443</b>	<b>0.333</b>	-0.0135	<b>0.579</b>
%Fe		1.000	<b>0.651</b>	<b>0.492</b>	-0.335	-0.114	<b>0.486</b>	<b>0.784</b>	<b>0.719</b>	<b>0.751</b>	<b>0.709</b>	<b>-0.326</b>	<b>0.705</b>
%Al			1.000	<b>0.349</b>	<b>-0.302</b>	<b>-0.495</b>	<b>0.589</b>	<b>0.437</b>	<b>0.41</b>	<b>0.735</b>	<b>0.433</b>	0.179	<b>0.879</b>
ST				1.000	<b>0.448</b>	<b>-0.534</b>	<b>0.797</b>	<b>0.602</b>	0.264	<b>0.678</b>	<b>0.561</b>	-0.164	<b>0.532</b>
pH					1.000	<b>-0.484</b>	0.232	-0.066	-0.269	-0.151	-0.078	0.061	-0.241
Eh						1.000	<b>-0.475</b>	0.007	0.150	<b>-0.326</b>	0.036	<b>-0.327</b>	<b>-0.388</b>
Cd							1.000	<b>0.641</b>	<b>0.346</b>	<b>0.779</b>	<b>0.642</b>	-0.112	<b>0.804</b>
Co								1.000	<b>0.865</b>	<b>0.768</b>	<b>0.98</b>	<b>-0.508</b>	<b>0.603</b>
Cr									1.000	<b>0.56</b>	<b>0.874</b>	<b>-0.503</b>	<b>0.457</b>
Cu										1.000	<b>0.747</b>	-0.211	<b>0.822</b>
Ni											1.000	<b>-0.478</b>	<b>0.601</b>
Pb												1.000	0.029
Zn													1.000

Tabla S5  
 Contenido de metales traza por zona de estudio en la ría de Ortigueira, en otros ambientes sedimentarios marino y valores de referencia (mg kg<sup>-1</sup>)

Zonas de estudio	Al%	Co	Cr	Cu	Ni	Zn	Pb	Cd	Referencia
Muestras									
SPE2	2.1±0.4	44±17	292±124	35.5±7.7	650±15.3	62.5±15.3	0.7±0.5	0.10±0.03	Este trabajo
CE2	1.1±0.2	15.5±9.4	104±66	18±5.6	156±133	27±14	1.5±1.2	0.05±0.05	Este trabajo
SPM2	2.5±0.1	20.7±2.9	137±14	40.7±5.7	205±42	81.4±2.6	1.4±0.3	0.18±0.04	Este trabajo
JL2	2.0±0.2	13.7±1.5	132±18	21.1±3.7	122±10	54.1±6.1	1.1±0.5	0.02±0.03	Este trabajo
ZI	1.3±0.7	28.1±4.6	231±57	18.3±9.4	312±110	52.2±24.2	0.7±0.4	0.12±0.10	Este trabajo
ZM	0.4±0.3	32.4±8.6	252±90	9.7±6.7	483±129	25.3±10.9	0.9±0.6	0.06±0.07	Este trabajo
ZE	0.7±0.5	22.4±4.5	134±35	10.2±6.8	370±95	27.7±15.3	0.8±0.4	0.04±0.02	Este trabajo

Tabla S5. Continuación

Muestras	Al%	Co	Cr	Cu	Ni	Zn	Pb	Cd	Referencia
Ría de Vigo	6.24	11.51±2.07	52.58±29.51	42.44±17.07	33.77±5.86	158.38±86.34	89.09±40.95	3.03±1.74	(Rubio, 2000)
Ría de Pontevedra, España Zona interna (núcleo 1)		9.50±1.71	72.93±8.20	23.03±7.18	33.93±2.70	101.13±19.88	45.63±16.94	----	
Ría de Pontevedra, España Zona media (núcleo 2)		8.40±2.11	60.05±14.86	20.15±5.26	25.75±7.22	78.65±26.07	35.45±11.25		(Rubio, 2001)
Ría de Pontevedra, España Zona externa (núcleo 3)		8.60±3.20	57.25±15.61	18.20±3.59	24.50±7.08	79.60±28.86	33.35±14.39		
Ribadeo	10.1		53.20±24.9	0.09±28.4	12.80±38.8	26.40±127.1	16.80±59.6		(Xunta de Galicia, Consellería do Medio Rural e do Mar, 2012)
Foz	12.9		15.30±330.4	0.8±31.31.3	0.54±60.1	4.62±169.4	12.10±400.5		(Xunta de Galicia, Consellería do Medio Rural e do Mar, 2012)
Vivero	8.4	5.9±0.5*	17.20±177.3	0.04±25.33	0.03±32.65	23.65±166.78	17.60±98.91	0.18±0.06*	(Xunta de Galicia, Consellería do Medio Rural e do Mar, 2012)
Baqueiro	12.6	6.4 ±0.7*	29.9±294.5	0.8±38.33	2.11±140.6	8.57±156.5	13.30±640.3		(Xunta de Galicia, Consellería do Medio Rural e do Mar, 2012)
			136 ±4.9*	16.3 ±3.3*			29.7±5.5*		
Ares	8.37± 0.7	13.8 ±2.4	92.6± 10.8	29.0 ± 3.6	27.6 ± 4.1	129± 20	30.7± 2.8	0.28± 0.04	(Álvarez-Vázquez et al., 2016)
Betanzo	7.55± 0.36	8.62± 0.44	52.0± 5.3	21.9± 4.6	23.4± 2.4	92.2 ± 20.4	25.1 ± 7.8	0.18 ± 0.06	(Álvarez-Vázquez et al., 2016)
Cerdéra	6.44± 0.12	12.6± 0.4	99.7± 4.6	26.7± 1.6	47.0 ± 2.3	80.2± 3.6	17.5 ± 1.5	0.22± 0.02	(Álvarez-Vázquez et al., 2016)
Marisma de Mera			130(22.5cm) a 230(2.5cm)	28.5(17.5cm) a 45.8(2.5cm)	171(22.5cm) a 387(2.5cm)	82.6(22.5cm) a 127(2.5cm)			(Otero et al., 2000)
Marisma de Esteiro			131(32.5cm) a 546(2.5cm)	7.89(32.5cm) a 51.8(7.5cm)	81.6(32.5cm) a 1470 (2.5cm)	87.2(27.5cm) a 112(2.5cm)			(Otero et al., 2000)
Marisma de Juncal			166(22.5cm) a 233(32.5cm)	18.7(22.5cm) a 31.5(7.5cm)	178(22.5cm) a 324(7.5cm)	76.1(32.5cm) a 109(7.5cm)			(Otero et al., 2000)

Tabla S5. Continuación

Normativas y niveles de referencia	Muestras	Al%	Co	Cr	Cu	Ni	Zn	Pb	Cd	Referencia
Valores medios para Galicia sedimentos		15.3	22.9	14.7	29.2	48.3	21	0.1		(Macias & Calvo de Anna, 2009)
Valores medios para Galicia suelos roca básica		51.7	128.7	49.9	65.7	66.3	32	0.16		(Macias & Calvo de Anna, 2009)
Línea base para Ortuqueira		11.6±2.2	136.5±4.9	24.9±9.1	---	---	39.6±2.8	0.1±0.4		(Lorenzo et al., 2007)
Sedimentos superficiales de Galicia		13	54	35	---	20	50	---		(Carballera et al., 1997)
Fondos mundial suelos Rocas ultrabásicas	2	150	1600	10	2000	50	1	0.x		(Turekian, 1961)
Fondos sedimentos arcilloso de fondos oceánicos	8.4	74	90	250	2.25	1.65	80	0.42		(Turekian, 1961)
EU Directive 86/278/EEC suelos				50-140	30-75	150-300	50-300	01-mar		(Comunidades Europeas, 1986)
EU Directive 86/278/EEC lodos				1000-1750	300-400	2500-4000	750-1200	20-40		(Comunidades Europeas, 1986)
PEL (Canadian sediment quality guidelines)		---	90	197	36	3.15	91.3	3.5		(Canadian Council of Ministers of the Environment, 1995)
ERL (10% efectos adversos) National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA)		---	81	34	20.9	150	46.7	1.2		(Long et al., 1995)
ERM (50% efectos adversos) National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA)		---	370	270	51.6	410	218	9.6		(Long et al., 1995)

Tabla S5. Continuación

Otros estudios en la zona									
Muestras	Al%	Co	Cr	Cu	Ni	Zn	Pb	Cd	Referencia
Línea base para Ortigueira	11.6±2.2	136.5±4.9	24.9±9.1	---	---	---	39.6±2.8	0.1±0.4	(Lorenzo et al., 2007)
Ortigueira	31.13	265.5-1740	0.42-40.85	166.90-3705	39.30-359.7	8.99-116.7			(Xunta de Galicia, Consellería do Medio Rural e do Mar, 2012)
Ría de Ortigueira	36	1340		620					(Prego et al., 2014)
Geología similar en el mundo									
Soil partially serpentinized peridotite, Polonia	164	3503	---	---	2117	---	---	---	(Kierczak et al., 2016)
Soil serpentine with aggregates of olivine and Pyroxene, Polonia	150	2997	---	---	1218	----	----	---	(Kierczak et al., 2016)
Dunita Galicia		1010±266	38.2±5.6	1310±330	34.6± 12				(Quintas, 1997)

**Tabla S6**  
Análisis estadístico PCA.

1. Análisis de KMO (Kaiser-Meyer-Olkin) para ría. Prueba de KMO y Bartlett<sup>a</sup>

Medida Kaiser-Meyer-Olkin		0.853
Prueba de esfericidad de Bartlett	Aprox. Chi-cuadrado	2371.180
	Gl	120
	Sig.	.000

Bartlett

2. PCA Suelos de marismas SPE2,CE2, SPM2, JL2

PCA (dato.active, scale.unit = TRUE, ncp=3, graph = TRUE)

\*\*Results for the Principal Component Analysis (PCA)\*\*

The analysis was performed on 44 individuals, described by 16 variables

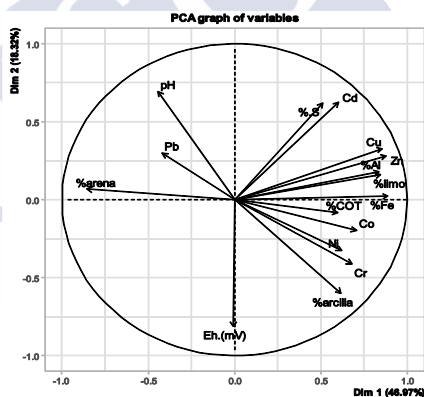


Fig. S6-1 Gráfico de los dos primeros componentes principales con variables para SPE2,CE2,SPM2,JL2 de suelos de marismas PCA1(46.97%) y PCA2(18.32%).

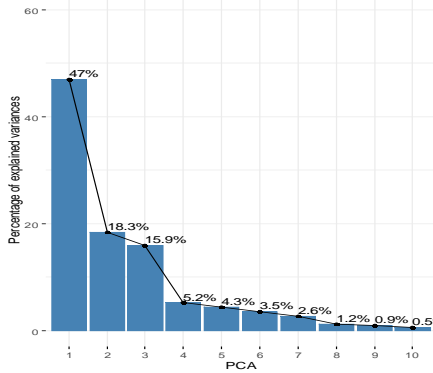


Fig. S6-2 Grafico de frecuencias acumulativas de 10 componentes principales para suelos de marismas

Resultados del PCA para suelos de marismas

	eigenvalue	variance.percent	cumulative.variance.percent
Dim.1	7.515191e+00	4.696994e+01	46.96994
Dim.2	2.931709e+00	1.832318e+01	65.29312
Dim.3	2.537538e+00	1.585961e+01	81.15274
Dim.4	8.282994e-01	5.176871e+00	86.32961
Dim.5	6.913972e-01	4.321233e+00	90.65084
Dim.6	5.586731e-01	3.491707e+00	94.14255
Dim.7	4.193166e-01	2.620729e+00	96.76328
Dim.8	1.840645e-01	1.150403e+00	97.91368
Dim.9	1.425862e-01	8.911637e-01	98.80484
Dim.10	8.776372e-02	5.485232e-01	99.35337
Dim.11	3.855738e-02	2.409836e-01	99.59435
Dim.12	2.754847e-02	1.721779e-01	99.76653
Dim.13	2.042169e-02	1.276356e-01	99.89416
Dim.14	1.346874e-02	8.417960e-02	99.97834
Dim.15	3.465168e-03	2.165730e-02	100.00000
Dim.16	2.552526e-09	1.595329e-08	100.00000

>

correlaciones por variables entre componentes principales para suelos de marismas

	Dim.1	Dim.2	Dim.3	Dim.4	Dim.5
pH	-0.44164454	0.69377684	0.46985078	0.12608521	-0.14239359
Eh.(mV)	-0.00702324	-0.81249013	-0.01419238	0.43803530	0.19822132
ST	0.51121394	0.61908270	0.32348226	-0.02460951	-0.18155491
%Al	0.83730244	0.17670450	-0.37256578	-0.17974280	0.16038351
Cd	0.60162612	0.62435849	0.09880731	0.35137289	0.11876089
Co	0.70646219	-0.19785106	0.63586957	-0.04234612	0.10137179
Cr	0.67908092	-0.41144535	0.54885208	-0.08930322	0.15607950
Cu	0.85463530	0.32785664	0.14727699	0.02355983	0.19048181
Ni	0.61923677	-0.32579843	0.64981795	-0.08026034	0.19072361
Pb	-0.41827524	0.29840478	-0.47371741	-0.17773300	0.58617928
Zn	0.87867373	0.28168444	-0.22893306	0.11931728	0.07032681
COT	0.59734903	-0.08312048	-0.38930378	0.57945714	-0.06298706
Fe	0.88823193	0.02120338	0.12126837	-0.09481370	-0.11699966
%arena	-0.85505211	0.06666179	0.43269309	0.13763428	0.12226917
%limo	0.84750600	0.15948605	-0.42575890	-0.11181534	-0.05045286
%arcilla	0.61598945	-0.59852697	-0.31979575	-0.15923018	-0.26084667

2.2 PCA para sedimentos de la ría

The analysis was performed on 116 individuals, described by 18 variables

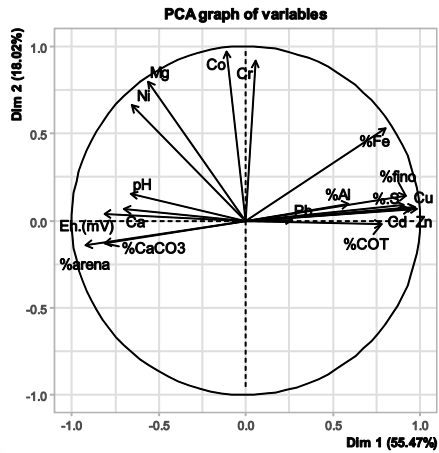


Fig. S6.3 Gráfico de los dos primeros componentes principales con variables para ZI, ZM, ZE de sedimentos de la ría. PCA1(55.47%) y PCA2(18.02%)

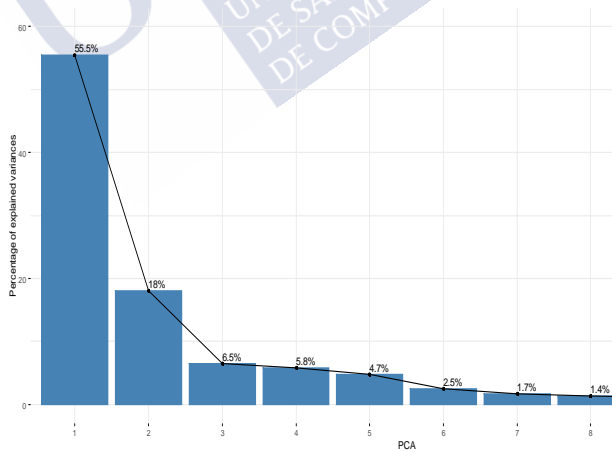


Fig. S6.4 Gráfico de frecuencias acumulativas de los componentes principales para sedimentos de la ría.

PAULINA GUEVARA GARCÍA

	eigenvalue	variance.percent	cumulative.variance.percent	
Dim.1			9.984457e+00	55.46920
Dim.2	3.243945e+00		1.802192e+01	73.49112
Dim.3	1.172779e+00		6.515440e+00	80.00656
Dim.4	1.039774e+00		5.776524e+00	85.78308
Dim.5	8.497523e-01		4.720846e+00	90.50393
Dim.6	4.570350e-01		2.539083e+00	93.04301
Dim.7	3.078670e-01		1.710372e+00	94.75339
Dim.8	2.514308e-01		1.396838e+00	96.15022
Dim.9	1.941621e-01		1.078678e+00	97.22890
Dim.10	1.653162e-01		9.184234e-01	98.14733
Dim.11	1.042248e-01		5.790264e-01	98.72635
Dim.12	7.054974e-02		3.919430e-01	99.11830
Dim.13	6.440824e-02		3.578235e-01	99.47612
Dim.14	4.940370e-02		2.744650e-01	99.75058
Dim.15	2.207846e-02		1.226581e-01	99.87324
Dim.16	1.496598e-02		8.314433e-02	99.95639
Dim.17	7.850376e-03		4.361320e-02	100.00000
Dim.18	1.960397e-30		1.089109e-29	100.00000

Correlaciones por variables entre componentes principales para sedimentos de la ría

	Dim.1	Dim.2	Dim.3	Dim.4	Dim.5
pH	-0.65982574	0.151773284	-0.407457664	0.259590840	0.005799936
Eh.(mV)	-0.81339837	0.040067214	-0.400932550	-0.017913741	-0.022348526
%S	0.90766153	0.089616261	-0.113488373	0.134439837	0.153647413
Cd	0.94183770	0.063956164	-0.081565269	0.011885911	0.147010855
Co	-0.11136085	0.967782375	0.068384050	-0.003252798	0.065362571
Cr	0.05562946	0.914782793	0.177363206	-0.037033874	0.007641279
Cu	0.96872705	0.076421725	0.006660582	0.090853242	0.004761973
Ni	-0.65424545	0.660477020	-0.218615319	0.013696564	-0.020357514
Pb	0.26669923	0.004700763	0.049299287	0.820300875	-0.486071470
Zn	0.98436269	0.069066533	0.005982559	0.015071356	-0.038687236
Ca	-0.69882664	0.065250725	0.520910023	0.290349449	0.366030719
Mg	-0.56225005	0.797985683	0.042128775	0.008767724	-0.036442005
%COT	0.77827709	-0.021547410	-0.129336523	0.154290647	0.392375125
%CaCO3	-0.80942694	-0.128947613	0.250365693	0.309455161	0.358970755
%Fe	0.80485931	0.528293795	-0.121794482	-0.061828898	-0.067162708
%Al	0.58793053	0.095757728	0.599595691	-0.190892297	-0.287822411
%fino	0.92077871	0.142295201	-0.081113691	0.115532559	0.167320424
%arena	-0.92077871	-0.142295201	0.081113691	-0.115532559	-0.167320424

## CAPÍTULO 4

### VARIACIÓN ESPACIO - ESTACIONAL DE METALES PESADOS EN SUELOS DE MARISMAS





## RESUMEN

Los sistemas intermareales son medios altamente reactivos, capaces de acumular metales tóxicos. Sin embargo, suelos y sedimentos costeros muestran una elevada heterogeneidad espacial y están sometidos a cambios temporales que influyen en sus propiedades y en la forma geoquímica en las que Fe, Mn y elementos tóxicos se encuentran. Estos cambios pueden favorecer la retención o liberación de estos elementos al medio acuático.

En este capítulo se estudian cuatro perfiles de las marismas de Ortigueira, dos de la marisma baja y dos de la marisma alta, los cuales fueron muestreado a finales de invierno y verano. En las muestras se determinó el pH, Eh, contenido total de C, S, Fe, Mn y metales tóxicos y se llevó a cabo una extracción secuencial de los mismos.

Los suelos se caracterizaron por mostrar un pH próximo a la neutralidad y un elevado contenido de C orgánico, pero condiciones redox diferentes. Los suelos de la marisma baja y los de la marisma alta colonizados con *Spartina maritima* presentaron condiciones fuertemente reducidas y elevado contenido de S total, mientras que el juncal presentó condiciones óxicas en superficie y subóxicas en profundidad. Por el contrario, no se observó una clara variabilidad estacional.

El contenido total de metales tóxicos puso de manifiesto el impacto de la actividad minera en la zona, especialmente la extracción de dunitas serpentizadas, que les confiere a los suelos de la marisma de Esteiro un contenido anormalmente elevado de Cr y Ni. La distribución de la fracción reactiva ( $\Sigma$  fracciones F1...F6) de cada elemento puso de manifiesto claras diferencias en cuanto al comportamiento geoquímico de cada elemento. Así, por ejemplo, el Cr a penas se incorpora en la fracción pirítica mientras que el Cu se pirítiza intensamente. Estos resultados sugieren que los modelos predictivos además de las propiedades y composición de los suelos y sedimentos deben de tener en consideración las afinidades geoquímicas de cada elemento. En este sentido, los resultados indican que un porcentaje elevado de la fracción reactiva de cada metal se encuentra asociado a oxihidroxidos de Fe de bajo orden de cristalinidad y fácilmente reducibles. En un escenario donde el incremento del nivel del mar puede conducir a la disolución reductiva de estos componentes y a la liberación al medio acuático de los metales asociados.

#### 4.1 INTRODUCCIÓN

La contribución antropogénica de metales pesados en la pedosfera se incrementó después de la década de 1950, especialmente para Cr y Ni, por la producción industrial. En 2000, la producción global acumulada de la era industrial de Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb y Zn fue de 1.1, 105, 451, 0.64, 36, 235 y 354 millones de toneladas, (Han et al., 2002). Este desarrollo genera contaminación que es prácticamente irreversible y sus efectos pueden perdurar durante siglos; siendo tal vez, la principal consecuencia del impacto ambiental la actividad industrial y minera, en los últimos 200 años (Nriagu & Pacyna, 1988). Esta contaminación puede llegar a los ambientes marinos a través de los aportes fluviales o de escorrentía o bien directamente a través de los vertidos de aguas residuales. En el medio marino los metales traza pueden ser adsorbidos por los coloides o precipitar o coprecipitar pasando a formar parte de la composición de suelos y sedimento. Las formas geoquímicas en las que se encuentren dependerán de la composición (i.e. textura, contenido de materia orgánica, etc.) y condiciones geoquímicas (pH, Eh, salinidad) del sustrato, así y como del comportamiento química de cada elemento (Tessier et al., 1979; Huerta-Díaz & Morse, 1992; Otero, 2000)

No obstante, los medios intermareales debido a su ubicación en la zona de transición entre el medio marino y terrestre están sometidos a fuertes cambios espacio-temporales que pueden afectar sustancialmente a la composición y a las propiedades químicas del sustrato. Estudios previos realizados en suelos de marismas y manglares han observado cambios por la estacionalidad que es un factor muy relevante que afecta a las propiedades del sustrato, así como la distribución de las formas de los metales a lo largo de los perfiles (Kostka & Luther, 1995; Otero & Macías, 2002; Ferreira et al., 2007). En general se ha observado un patrón común. i.e. durante el periodo seco se favorece la destrucción de los sulfuros metálicos e incrementa la concentración de los oxihidroxidos de Fe/Mn, al tiempo que el sustrato se acidifica; mientras que durante la estación lluviosa incrementa la concentración de sulfuros de Fe y metales asociados. No obstante, este patrón estacional puede

variar espacialmente e incluso presentarse invertido dependiendo de la posición fisiográfica y de la intensidad de la bioperturbación generada por las plantas e invertebrados (Hines, 1991; Madureira & Vale, 1997; Otero & Macías, 2002).

La vegetación en las marismas es una de las variables responsable de la variación de las condiciones redox en la superficie de los suelos, además de actuar como acumulador de metales, por su tendencia a concentrar metales en sus estructuras subterráneas como es el caso de la *Spartina maritima* consideraba como planta bioacumuladora (Padinha et al., 2000; Curado et al., 2014). En la marisma de Ortigueira trabajos previos ponen de manifiesto los cambios espaciales en las condiciones redox desde ambientes óxicos en superficie ( $Eh < 450\text{mV}$ ) a fuertemente reducidos en profundidad ( $Eh < -180\text{ mV}$ ) (Otero et al., 2000).

El objetivo de este capítulo fue evidenciar la dinámica de los metales traza en los procesos geoquímicos de las marismas considerando como variables, ubicación en las marismas (i.e., tipo de marismas, posición fisiográfica, tipo de vegetación) y la estacionalidad, partiendo de la hipótesis que estas variables pueden afectar a la composición y condiciones geoquímicas del sustrato y, por tanto, al fraccionamiento de los metales traza. Para ello, fueron seleccionadas cuatro localidades que representan ambientes diferentes dentro de la zona intermareal de la ría de Ortigueira, en las cuales fueron muestreados a finales de invierno y de verano. En las muestras se ha realizado una caracterización físico-químicas y se llevó a cabo una extracción secuencial que diferencia seis formas geoquímicas diferentes, definidas operacionalmente como: F1, metal intercambiable; F2, metal asociado a los carbonatos; F3, metal asociado a la ferrihidrita; F4, metal asociado a la lepidrococita; F5, metal asociado a formas de Fe cristalinos como la goethita y F6, Fe asociado a la pirita.

## 4.2 MATERIALES Y MÉTODOS

### 4.2.1 Área de estudio

El Complejo Ortegal Ladrado se sitúan en la costa septentrional de A Coruña flanqueadas al Este por el Cabo Estaca de Bares y al Oeste por el Cabo Ortegal. El Cabo Ortegal se caracteriza por la presencia de rocas ácidas (p. ej. neises), básicas (eclogitas y granulitas, anfibolitas) y ultrabásicas serpentinizadas y en la parte Este y Sur de la ría materiales autóctonos (principalmente neises y esquistos) pertenecientes a la unidad denominada “Ollo de Sapo”. (IGME, 2019). El clima en la zona de estudio es atlántico europeo, con precipitación media anual de 1100 mm y temperatura media de 13°C. (Consejería de Medio Ambiente de la Xunta de Galicia, 1996; Xunta de Galicia, 2011). La periodicidad de la marea es semidiurna con un rango mesomareal de 3.6 m entre el nivel medio de las pleamares vivas (NMPV) y nivel medio de las pleamares muertas (NMPM) (TidesChart., 2020). Formado por bancos fangosos que constituyen las marismas de Mera formada por la desembocadura del río Mera, la marisma de Esteiro formado por la desembocadura del río Landoi y la marisma de Ladrado formado por la desembocadura del río Baleo. Los suelos de las marismas son suelos con presencia de material sulfúrico dentro de los 50 cm superficiales y han sido clasificados como Fluvisoles (Otero et al., 2000), aunque con la nueva versión de la WRB entrarían dentro del grupo de los Gleysoles (IUSS Working Group, WRB., 2015).



Fig. 1. Ubicación de los puntos de muestreo en las marismas de Mera (MER), Esteiro (EST) y Ladrado (LAD). Elaborado en Google Earth.

#### 4.2.2 Muestreo

Se estudiaron cuatro perfiles procedentes de diferentes tipos de marisma y posiciones fisiográficas:

- marisma de Esteiro (EST): marisma baja colonizada por *Spartina marítima* (*asociación Spartinetum maritimae*).
- canal de la marisma de Esteiro (CE). Canal de drenaje de la marisma baja ubicado en las proximidades del punto EST, sin vegetación vascular.

- marisma de Ladrado (LAD): Planicie de la marisma alta ocupada fundamentalmente por el juncal salino (Asociación: *Limonio-Juncetum maritimae*).

- marisma alta de Mera (MER). Depresión mal drenada de la marisma alta con encharcamiento en superficie y ocupada por *Spartina maritima*

Cada localidad fue muestreada en dos campañas: marzo de 2017 que correspondió al periodo de invierno (I) y septiembre de 2017, que corresponde a finales del verano (V); con el fin de identificar el efecto de los cambios estacionales sobre las formas geoquímicas de los metales traza. Las condiciones climatológicas durante los momentos de las muestras se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Condiciones climatológicas en la estación Cariño (MeteoGalicia, 2019).

Mes	T <sup>a</sup> media °C	T <sup>a</sup> máximo °C	T <sup>a</sup> mínima °C	Precipitación acumulado l/m <sup>2</sup>	Nº días lluvia
Marzo	12.6	14.9	10.1	146	18
Septiembre	17.8	20.6	14.9	75	16

Los suelos fueron tomados con tubos de PVC de 11 cm de diámetro y 50 cm de longitud, herméticamente sellados y transportados en forma vertical y en frío (aprox. a 4-8 °C) para evitar posibles alteraciones.

#### 4.2.3 Análisis de muestras

En el laboratorio los núcleos se dividieron en intervalos de tres y cinco centímetros para el análisis de datos se agruparon en tres

profundidades; superficial (S) de 0-20 cm; media (M) de 20-35 cm y profunda (P) de 35-45 cm. Una porción se congeló a  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$  para una posterior extracción secuencial de los metales, mientras que otra fue secada a  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Esta última fracción fue tamizada a  $<2\text{ mm}$  y una parte fue molida en mortero de ágata, para análisis de metales totales, carbono orgánico total (COT) y azufre total (ST). Previamente se analizó el potencial redox (Eh) y el pH mediante electrodos específicos que fueron insertados en el centro de cada núcleo para evitar el contacto con la atmósfera. Los valores de Eh fueron corregidos adicionando el potencial de electrodo de referencia ( $+244\text{ mV}$ ).

El contenido de metales y elementos traza fueron analizado por absorción atómica en un equipo Perkin Elmer Atomic Absorption Spectrometer PinAAcle 500, previo ataque, a 0.5 g. de muestra con ácido ( $\text{HCl}:\text{HNO}_3$ ) (3:1 v/v) en un microondas (milestone ETHOS-1) durante 25 minutos.

La extracción secuencial se realizó mediante el método propuesto por (Ferreira et al., 2007) que permite la diferenciación de seis fracciones de hierro distintas operacionalmente y que separa los metales asociados a estas formas de Fe;

- F1: Metal soluble e intercambiable: extraído agitando las muestras durante 30 min con 30 ml de  $\text{MgCl}_2$ , 1 M; ajustado a pH 7.0 con NaOH, 0.1 M. En este paso y los siguientes pasos, el extracto se centrifuga a 10,000 rpm ( $4^{\circ}\text{C}$ ) durante 30 min.
- F2: Metales asociados a carbonatos: extraídos agitando las muestras durante 5 h con 30 ml de acetato de sodio 1 M ajustado a pH 5.0 con ácido acético concentrado.
- F3: Metales asociados a las formas amorfas de Fe (i.e. ferrihidrita): extraídos agitando las muestras durante 6 h a  $30^{\circ}\text{C}$ , con 30 ml de hidroxilamina de 0.04 M + 25% (ácido acético (v/v)).
- F4: Metales asociado a formas poco cristalinas de Fe como lepidocrocita: extraídos 30 ml de hidroxilamina 0.04 M + HAc 25% (v/v) agitando las muestras durante 6 h a  $96^{\circ}\text{C}$ .

- F5: Metales asociados a oxihidroxidos de Fe cristalinas como goethita y hematita: extraídos con 20 ml de citrato sódico 0.25 M + bicarbonato sódico 0,11 M y 3 g de ditionito sódico. Tras 30 minutos de agitación a 75°C

Antes de la extracción de la fracción F6, la muestra se mantuvo en agitación continua durante 16 horas con 30 ml de HF 10 M para eliminar los metales asociados a los silicatos y por 2 horas con 10 ml de ácido sulfúrico concentrado para eliminar la parte de estos elementos asociados a la materia orgánica

- F6: Metales asociados con la fracción de pirita: extraídos por agitación de las muestras durante 2 h con ácido nítrico concentrado, el residuo se lavó con 15 ml de agua ultra pura.

#### **4.2.4 Análisis Estadístico**

Se realizó una ANOVA de dos vías para datos normales y Kruskal-Wallis para datos no normales con pruebas de post-Hoc de Bonferroni con el Software SigmaPlot 12, para identificar las diferencias significativas de COT, ST, metales totales entre localidades (EST, CE, MER, LAD): y profundidades: (S, M, P). Se utilizó una ANOVA de una vía para identificar el efecto de la vegetación (*Spartina*, *SP*; *Juncal*, *JC*, sin vegetación, *SV*) y de la estacionalidad (V, I) sobre las propiedades y componentes de los suelos de las marismas.

### **4.3 RESULTADOS Y DISCUSIONES**

#### **4.3.1 Propiedades y composición de los suelos de marismas**

Efecto del pH y Eh en estacionalidad.

El Eh presentó diferencias significativas ( $p < 0.05$ ), entre localidades y con la profundidad (Anexo Tabla S1) pero no entre periodos de muestreo (I, V). Con la profundidad el Eh experimentó una disminución generalizada pasando de valores en superficie de  $Eh > 400$  mV a valores de  $Eh < 100$  mV (Fig. 2).

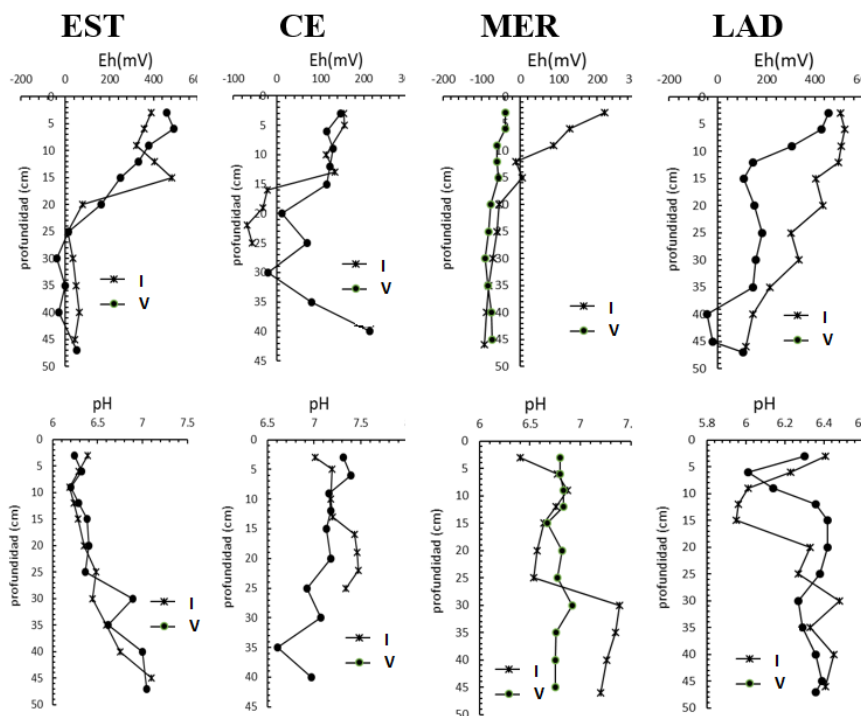


Fig. 2. Variación del Eh y pH con la profundidad para cada localidad y estación.

Los valores de pH también presentaron diferencias significativas ( $p < 0.05$ ) entre localidades (Anexo Tabla S1); pero no estacional (Anexo Tabla S2). Los valores más elevados correspondieron a CE (I pH:  $7.4 \pm 0.1$  y V, pH:  $7.2 \pm 0.1$ ). Las muestras colonizadas por plantas (EST, MER, LAD) presentaron valores que oscilaron entre ligeramente ácidos a neutros (pH: 6.3 - 6.9). Los suelos con vegetación SP presentan

una tendencia a aumentar el pH en profundidad registrando valores sobre los 7 a partir de los 30 cm (Fig. 2).

Tabla 2. Variación estacional y profundidad del Eh, pH, COT y ST para cada localidad

Campaña (A) Invierno	Ubicación	Vegetación	Prof. cm.	Eh	pH	COT	ST
				%			
I	EST	SP	S	391±60	6.3±0.1	5.6±1.1	0.3±0.1
		SP	M	41±34	6.4±0.1	4.6±1.2	2.3±0.8
		SP	P	52.3±10.4	6.8±0.3	5.1±2.1	1.6±.5
	CE	S.V	S	154.0	7.0	3.0	1.2
		S.V	M	69.8±89.7	7.3±0.1	3.3±0.2	2.4±0.3
		S.V	P	-63±8.5	7.4±0.1	3.7±0.2	2.7±0.1
	MER	SP	S	85.4±94.7	6.7±0.2	7.6±1.8	1.6±0.5
		SP	M	-63±8.2	6.8±0.5	4.94±0.9	2±0.4
		SP	P	-88±5.6	7.27±0.1	3.8±0.7	2.6±0.1
	LAD	JC	S	487±46.9	6.1±0.2	6.9±2.4	0.2±0.1
		JC	M	357±67.7	6.4±0.1	2.9±0.7	0.12±0.0
		JC	P	159±50.2	6.4±0.1	2.6±0.2	0.15±0.0
Campaña (B) Verano	Ubicación	Vegetación	Prof. cm.	Eh	pH	COT	ST
				%			
V	EST	SP	S	382±97.2	6.3±0.1	5.3±0.6	0.6±0.4
		SP	M	46±104	6.6±0.3	5±1.1	2.8±1.9
		SP	P	8±41.6	6.9±0.2	4.9±2.9	2.3±1.6
	CE	S.V	S	125±13	7.2±0.1	2.5±0.8	1.3±0.3
		S-V	M	20±45	7.1±0.1	0.8±0.1	0.4±0.1
		S-V	P	146±94	6.8±0.3	0.6±0.0	0.2±0.0
	MER	SP	S	-51.6±11.6	6.8±0.1	6.5±1.1	1.7±0.5
		SP	M	-84.3±7.1	6.8±0.1	4.7±0.3	1.8±0.4
		SP	P	-78±6.2	6.8±0.0	3.7±0.6	2.4±0.1
	LAD	JC	S	288±158.6	6.2±0.2	8.7±0.8	0.4±0.0
		JC	M	164±17.6	6.4±0.1	4.1±1.8	0.2±0.1
		JC	P	46.8±92.3	6.4±0.0	2.3±0.3	0.12±0.0

El contenido de COT fue especialmente elevado en superficie, reduciéndose sustancialmente en la parte más profunda del suelo. Los porcentajes oscilaron entre 0.6 a 8.7% en verano y de 2.6 a 7.6% en invierno (Tabla 2), no observándose diferencias significativas estacionales (Anexo Tabla S2). El enriquecimiento de materia orgánica en superficie coincide con la mayor concentración de las raíces (Otero & Macías, 2002). En este sentido cabe destacar el efecto de la vegetación sobre el COT, de manera que el ANOVA indica diferencias

significativas ( $p < 0.001$ ) entre unidades de vegetación (Anexo tabla S2), correspondiendo los valores más bajos a canal (CE) en donde no existe vegetación vascular, seguido del spartina y juncal. Sin embargo, hubo diferencias significativas con la profundidad en cuanto el contenido de COT. Este último aspecto está de acuerdo con la disminución irregular del contenido de COT con la profundidad, rasgo característico de estos suelos en donde la incorporación de la materia orgánica está sometida a las variaciones temporales que rigen los procesos de sedimentación (Otero, 2000).

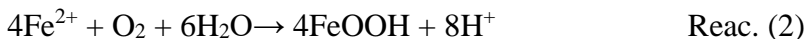
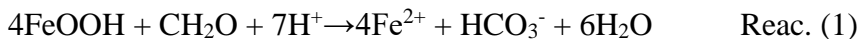
El contenido de ST presentó diferencias significativas entre localidades ( $p < 0.001$ ), oscilando entre los valores bajos del juncal (ST  $\sim 0.1\%$ ) a valores extremadamente elevados en los suelos de la marisma baja (ST  $> 2\%$ ) (Tabla 2). Los elevados valores de ST indican la acumulación en el suelo de cantidades importantes de pirita ( $\text{FeS}_2$ ). No hubo diferencias significativas estacionales, pero si con la profundidad (Anexo Tabla S1).

#### 4.3.2 Variaciones en el contenido total de metales

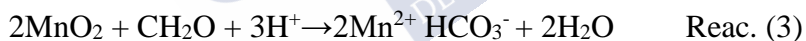
El contenido de Fe y Mn

El Fe total presentó concentraciones elevadas en todos los suelos, con valores que oscilaron en general entre 4-6%; de acuerdo con la naturaleza litológica de la zona, con presencia de rocas básicas e ultrabásicas ricas en Fe. Adicionalmente, cabe destacar que la alternancia en las condiciones redox que experimentan estos suelos a lo largo del ciclo anual pudieran favorecer la salida de Fe hacia las aguas costeras, bien como  $\text{Fe}^{2+}$  durante los procesos de reducción de los oxihidroxidos de Fe (Reac. 1). Sin embargo, estos procesos parecen que no son relevantes para el conjunto de los suelos de las marismas, a pesar de que se evidencia segregación del Fe en el perfil, como lo indican los moteados rojizos presentes sobre todo en la parte superficial de los perfiles, pero no pérdida. El  $\text{Fe}^{2+}$  presenta una rápida cinética de

oxidación de manera que una vez formado en subsuperficie rápidamente se oxida al entrar en contacto con el oxígeno (Reac. 2 (Otero et al., 2009)).



Una situación diferente ocurre con el Mn. La concentración de Mn total fue baja (en general <500 mg kg<sup>-1</sup>). El óxidos e hidróxidos de Mn se caracterizan por presentar una elevada superficie específica y una baja cristalinidad por ello en suelos encharcados son rápidamente reducidos por los microorganismos del suelo según la reacción 3. El Mn<sup>2+</sup> una vez formado pasa a la disolución del suelo, pudiendo salir del suelo hacia la lámina de agua o por drenaje lateral hacia los canales de drenaje. En este caso, los suelos se empobrecen en Mn debido a su lenta cinética de oxidación (Stumm & Morgan, 1981; Caetano et al., 1997; Gueiros et al., 2003). Finalmente, la correlación altamente significativa obtenida entre el Fe y el Mn (r= 0.856, n=44, Anexo Tabla S3) indica que el Mn se encuentra en los suelos coprecipitados o adsorbido a los oxihidroxidos de Fe



En cuanto al contenido total de metales traza (Tabla 3) , el Ni, Cr y Co presentaron un comportamiento similar. En primer lugar, presentan concentraciones anormalmente elevadas en los suelos de la ensenada de Esteiro debido a la influencia de los vertidos la mina de dunitas serpentinizadas como ya se comentó en el capítulo 3. Además, los tres presentaron diferencias significativas entre localidades y con la profundidad (p <0.05, Anexo Tabla S1), lo cual está de acuerdo con el hecho de que el impacto contaminante de la mina es intenso pero local; afectando fundamentalmente a la zona intermedia del perfil, lo que indica que actualmente el aporte de lodos debe de ser inferior al que debió de existir en el pasado.

Los metales traza restantes (Cu y Zn) no presentaron diferencias significativas entre localidades ni profundidades lo que indica que no hay una fuente clara de entrada, sino que llegan a los suelos de las marismas de forma difusa. El enriquecimiento en Cu y Zn debido a la mina de calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ), con presencia de esfalerita ( $\text{ZnS}$ ), puede explicar los valores más elevados en la marisma de Mera como se comentó en el capítulo 3, pero debido a la antigüedad del evento (años 60 del siglo pasado) es probable que parte del sedimento se haya redistribuido en toda la Ría.

Por otra parte, todos los metales traza, excepto el Cr, presentaron una correlación significativa con el ST, lo que debe ser considerado como un primer indicador del importante papel que juegan los sulfuros en la movilidad de estos elementos. Cu, Zn, Ni y Co en medios anóxicos y sulfídricos formando sulfuros estables (Huerta-Díaz & Morse, 1992), pero no el  $\text{Cr}^{3+}$  el cual permanece en suelos y sedimentos asociado con el Fe, bien como cromita ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ) o a los oxihidroxidos de Fe (Otero & Macías, 2002; Otero & Macías, 2003).

Tabla 3. Variación estacional y con la profundidad del contenido total de Fe, Mn y metales traza para cada una de las estaciones

Campaña (A) Invierno	Ubicación	Vegetacion	Prof. cm.	Fe	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Zn
				mg kg <sup>-1</sup>						
I	EST	SP	S	6.1	31.4	267	37.2	508	536	79.8
		SP	M	6	50	337	64.3	345	966	67.3
		SP	P	3.5	16.7	109	25.7	204	170	52
	CE	S.V	S	4.8	24	198	27	324	347	65
		S.V	M	5.3	20.4	139	28	341	218	69.6
		S.V	P	5.4	20	135	27	394	203	70.5
	MER	SP	S	5	21.2	144	35.2	218	223	86
		SP	M	5.1	20	117	37.3	226	170	85.7
		SP	P	6.4	18	121	51.3	270	171	81
	LAD	JC	S	5.2	15	100	19.2	289	111	62.2
		JC	M	5.3	15.3	123	15	236	128	57.7
		JC	P	5.5	14	128	13.7	178	128	57

Campaña (B) Verano	Ubicación	Vegetacion	Prof. cm.	Fe	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Zn
				mg kg <sup>-1</sup>						
V	EST	SP	S	4.1	43.6	327	37.4	414	669	69.4
		SP	M	5.2	62.3	388	41	294	1051	59.7
		SP	P	3.4	27.7	139	27	227	218	53.7
	CE	S.V	S	2.6	23.8	161	22.6	195	274	40
		S-V	M	0.9	8.3	50.3	14	77	43	14.7
		S-V	P	0.8	5.5	45	12	71	31	16.5
	MER	SP	S	3.4	21.2	148	36	225	234	83.6
		SP	M	3.6	20	127	40	252	184	79.3
		SP	P	4.3	20.7	131	49	289	177	79.7
	LAD	JC	S	2.7	13.6	113	23.4	187	119	54.6
		JC	M	3.1	12.7	135	19	165	116	48.7
		JC	P	3.4	14.5	154	19.8	187	131	57.5

### 4.3.3 Fraccionamiento de los metales.

-Fe y Mn

El Fe debido a su abundancia y alta reactividad de sus formas geoquímicas ejerce un fuerte control sobre la movilización de los demás metales traza, de ahí la importancia de su estudio. La distribución de Fe entre las diferentes fracciones geoquímicas presentó cambios espaciales y con la profundidad ( $p < 0.05$ ), pero no estacionales ( $p > 0.05$ , Anexo Tabla S4, Fig. 3), a excepción de CE en donde se observó una disminución generalizada del contenido de metales a finales de verano.

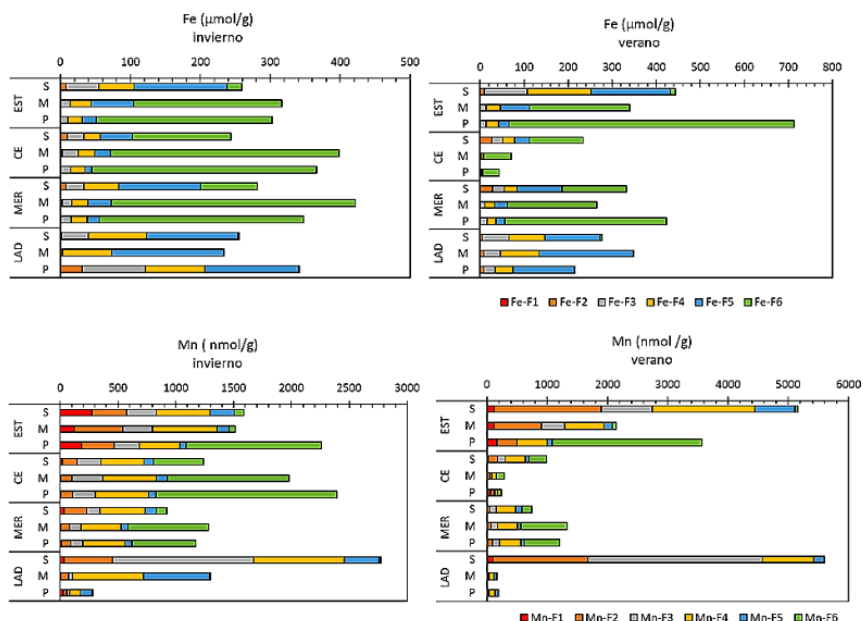


Fig. 3. Especiación de Fe y Mn para las dos estaciones invierno y verano para las diferentes localidades y profundidades.

Trabajos previos observaron una disminución significativa en el contenido de Fe pirítico en el periodo estival (julio) respecto a primavera e invierno, que se relaciona con una oxidación de la pirita por la reducción, precipitación y la actividad de las plantas (Otero & Macías, 2002). En este caso este efecto no ocurrió tal vez debido a las lluvias que se produjeron en septiembre previas al muestreo.

Las fracciones F1 y F2 presentaron valores muy bajos para el conjunto de las muestras, representando en general menos del 5% de todas las formas de Fe reactivo (Tabla 4, Fig. 3). Los oxihidróxidos de Fe (fracciones F3, F4, F5) no mostraron cambios significativos entre el

verano y el invierno, pero si entre localidades y profundidad, destacando diferencias entre las muestras superficiales, con alto contenido en oxihidroxidos de Fe y profundas en donde se produce una clara disminución de toda forma de Fe, tanto aquellas de bajo grado de cristalinidad (ferrihidrita, lepidocrocita) como las cristalinas (goethita).

La pirita fue la fracción que alcanzó los valores más elevados (Fig. 4) obtenidos para los perfiles de EST (verano,  $648 \mu\text{mol g}^{-1}$ ) y MER (invierno,  $349 \mu\text{mol g}^{-1}$ ), ambos colonizados por *Spartina marítima*. Esta especie puede considerarse como una buena indicadora de suelos con condiciones redox fuertemente reducidas y en donde se produce la acumulación de material hipersulfídrico (principalmente pirita) ya en superficie. También se obtuvieron concentraciones elevadas de Fe piritico en el perfil del canal de Esteiro (invierno,  $326 \mu\text{mol g}^{-1}$  , verano  $122 \mu\text{mol g}^{-1}$ ).

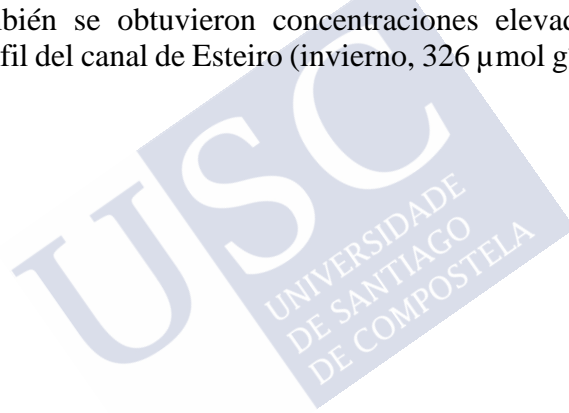


Tabla 4. Variación espacial y con la profundidad concentración de las formas geoquímicas más abundantes de Fe y Mn

metales	fracciones	profundidad	localidades				
$\mu\text{mol g}^{-1}$			EST	CE	MER	LAD	
Fe	F1	S	0.15	0.01	0.09	0.14	
		M	0.01	0.01	0.01	0.07	
		P	0.01	0.01	0.01	0.09	
	F2	S	8.3	18.0	18.1	2.7	
		M	0.5	1.4	1.3	5.9	
		P	0.4	0.3	1.2	19.3	
	F3+F4	S	170	49	65	132	
		M	44	26	35	98	
		P	36	19	36	121	
	F5	S	157	40	109	128	
		M	64	12	32	187	
		P	22	6.6	19	137	
	F6	S	16	132	114	2.2	
		M	220	195	276	0.3	
		P	450	179	329	0.7	
	metales	fracciones	profundidad	localidades			
	$\text{nmol g}^{-1}$			EST	CE	MER	LAD
	Mn	F1	S	195	22	23	66
M			119	6	10	8	
P			175	35	9	18	
F2		S	1039	137	118	993	
		M	601	72	68	45	
		P	306	75	82	25	
F3+F4		S	1639	522	463	2879	
		M	932	417	438	365	
		P	537	360	469	113	
F5		S	434	71	104	237	
		M	120	48	58	312	
		P	65	33	59	75	
F6		S	64	362	122	13	
		M	57	591	730	6	
		P	1830	813	569	6	

En consonancia con el elevado contenido de Fe piritico, el grado de piritización del Fe (DOP) presentó valores muy elevados (DOP>60%) para los suelos EST, CE y MER, para casi todas las profundidades a excepción de la parte más superficial de los suelos EST (Tabla 5).

Tabla 5. Fe reactivo y DOP

		profundidad	localidades			
			EST	CE	MER	LAD
		S	352	239	307	266
Fe-REACTIVO =	$\Sigma(F1+F2...F6)$	M	329	234	343	291
$\mu\text{mo g}^{-1}$		P	508	205	385	278
		S	4.6	55.1	37.2	0.8
DOP(%)=	$\text{Fe-F6}/(\text{Fe-REACTIVO}) * 100$	M	67.0	83.0	80.3	0.1
		P	88.5	87.4	85.5	0.2

El perfil LAD representa a la marisma alta dominada por el juncal y en donde los oxihidroxidos de Fe fueron las formas dominantes, especialmente la goethita (Fig. 3), mientras que el contenido de piritita tanto en superficie como en profundidad fue irrelevante (DOP<0.1%). Cabe indicar que actualmente este es el ambiente más representativo de los medios marismesños de Galicia.

La concentración de Mn reactivo es mayor en verano en comparación con las mismas muestras en invierno, pero no hubo diferencias significativas (Anexo Tabla S5). El Mn presentó un claro enriquecimiento en la parte superficial de los suelos EST (V) y LAD (V e I), y que coincide con los ambientes que exhibieron un potencial redox elevado ( $E_h > 400$  mV). Los óxidos e hidróxidos de Mn se reducen a potenciales redox de  $\sim 225$  mV (Brookins, 1988) lo que explica su clara disminución en profundidad. El  $\text{Mn}^{2+}$  formado por su reducción según la ecuación 3 puede fluir hacia la superficie en donde es oxidado y precipita como Mn (IV), o más bien es adsorbido o coprecipitado con los oxihidróxidos de Fe (Otero et al., 2009). La correlación altamente significativa entre las concentraciones de oxihidróxidos de Fe y Mn observada en la parte superior de los suelos apoyan esta idea (S;  $r=0.780$ ;  $p=0.023$ ;  $n=8$ ) (Fig. 4). La oxidación del  $\text{Mn}^{2+}$ , presenta una cinética lenta a  $\text{pH} < 8$ , por lo que la entrada del manto mareal de pH alcalino y rico en oxígeno puede favorecer su oxidación en superficie.

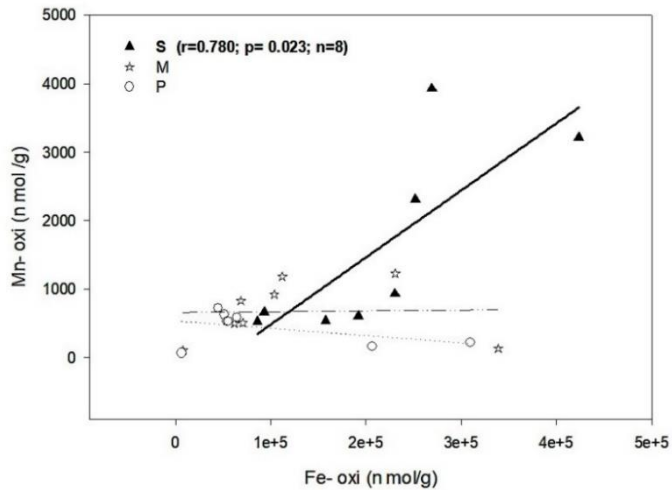


Fig. 4. Relación entre oxihidroxidos de Fe y Mn. Superficial (S), media (M) y profunda (P)

La Fig. 4 muestra un empobrecimiento de Mn en la zona media y profunda del suelo, en relación a la concentración de los oxihidróxidos de Fe. La preservación de los oxihidróxidos de Fe en profundidad se ve favorecida, debido a la rápida cinética de oxidación del  $Fe^{2+}$  en contacto con el oxígeno, el cual penetra en el perfil a través de los canales generados por la bioperturbación (Ferreira et al., 2008, Otero et al., 2009).

Por otra parte, en condiciones anóxicas el comportamiento geoquímico del  $Mn^{2+}$  se diferencia sustancialmente del

comportamiento del  $\text{Fe}^{2+}$ , fundamentalmente para las formas reducidas. Así, por ejemplo, la piritización del Mn fue extremadamente baja debido a que los sulfuros de Mn (tipo alabandita,  $\text{MnS}$ ) son más solubles que los sulfuros de Fe (Morse & Luther, 1999). Su incorporación en la fracción pirítica solo ocurre cuando el Fe fue previamente piritizado intensamente (habitualmente  $\text{DOP} > 40\%$ ), mostrando en el agua intersticial concentraciones de  $\text{Fe}^{2+}$  muy superior a la del  $\text{Mn}^{2+}$ , inhibiendo la formación de  $\text{MnS}$ . En general, lo que ocurre es la precipitación de sulfuros mixtos más que formas puras de ambos metales (Huerta-Díaz & Morse, 1992; Otero & Macías, 2002; Otero & Macías, 2003). Este proceso fue relevante en los suelos que presentan un mayor grado de piritización como son EST, CE y MER.

Otro aspecto característico del Mn, que también lo diferencia del comportamiento del Fe, fue su presencia en concentraciones relativamente elevadas en las fracciones F1 y F2. El  $\text{Mn}^{2+}$  se libera al agua intersticial ya que en las primeras fases de encharcamiento mareal (Caetano et al., 1997), cuando en el sistema perduran condiciones subóxicas. Bajo estas condiciones el  $\text{Mn}^{2+}$  o bien permanece en disolución o adsorbido a los coloides, formando parte de la fracción F1, o precipita como carbonato incorporándose a la fracción F2. El Mn-F1 se ve favorecido por la lenta cinética de oxidación de  $\text{Mn}^{2+}$ , anteriormente comentada, mientras que la precipitación del Mn-carbonato se ve favorecida por el incremento de la alcalinidad del agua intersticial según la reacción 3.

La precipitación de  $\text{Mn}^{2+}$  como carbonato ocurre en medios sedimentarios marinos con condiciones predominantemente subóxicas. La ausencia de sulfuros, junto con el incremento de la alcalinidad y la concentración  $\text{Mn}^{2+}$  en el agua intersticial puede llegar a alcanzar la saturación en el agua intersticial formando un carbonato mixto de Mn-Ca tipo kutnahorita según la reacción 4 (Calvert & Pedersen, 1996; Lenz et al., 2014).



En medios marinos el  $Mn^{2+}$  se ha encontrado fundamentalmente asociado a la fracción calcita (Kiratli & Ergin, 1996), la cual actúa como lugar de nucleación para el  $Mn^{2+}$  (Herndon et al., 2018), precipitando un carbonato cálcico enriquecido en Mn (Mucci, 1988; Mucci, 2004), tipo kutnohorite o “pseudokutnohorite” ( $CaMn(CO_3)_2$ ) (Middelburg et al., 1987; Bottcher, 1998), o una dolomita-carbonato de Mn (Mucci, 1988).

#### -Metales traza

El Cr y Ni presentaron concentraciones anormalmente elevadas para la fracción reactiva en los suelos de la marisma de Esteiro, en consonancia con los resultados obtenidos para el contenido de metal total. El Cu y Zn también mostraron cierto enriquecimiento para los suelos de la marisma de Mera y Esteiro, si se comparan las concentraciones con los contenidos en la marisma de Ladrado (LAD) que puede reflejar la influencia de la mina de Cu ubicada aguas arriba del río Mera.

Estos metales no presentaron un claro patrón estacional, de manera que las fracciones más relevantes por su concentración (i.e. metal asociado a los oxihidroxidos de Fe y metal pirítico), dependiendo de la localidad, presentaron valores máximos tanto en marzo (I) como en septiembre (V). Así, por ejemplo, el Cu pirítico presentó los valores más elevados en invierno, con una marcada disminución en verano, mientras que MER mostró un comportamiento inverso (Fig 5).

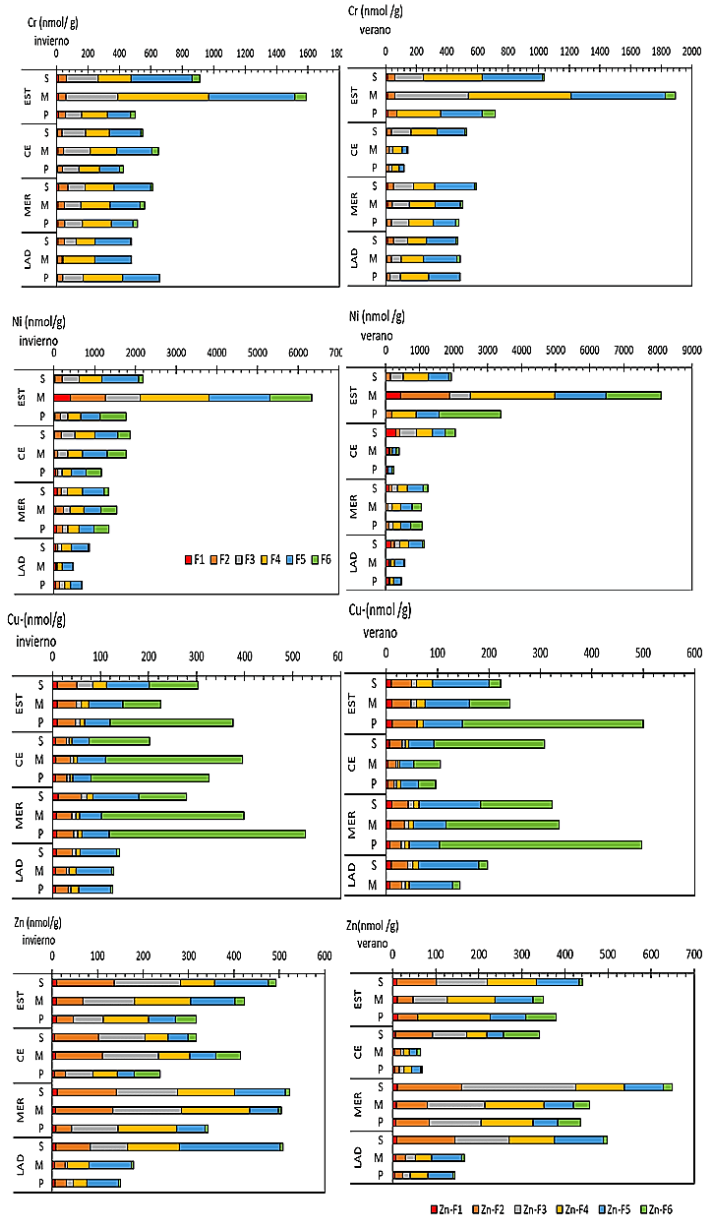


Fig. 5. Especiación de metales trazas en las seis fracciones geoquímicas del Fe, para las diferentes localidades y profundidades

Por el contrario, se observó un patrón espacial y con la profundidad. La variación espacial fue similar a la del Fe para el conjunto de los metales traza y que indican una mayor piritización de los metales en la marisma baja y en los suelos de la marisma alta ocupados por *Spartina* (MER), mientras que en la marisma alta ocupada por juncal (LAD) dominan la fracción del metal asociada a los oxihidroxidos de Fe, en consonancia con las condiciones redox de cada localidad. Con la profundidad se observó un incremento de la fracción pirítica en decremento de la fracción metálica asociada a los oxihidroxidos de Fe.

No obstante, existen marcadas diferencias, en cuanto a la distribución de cada metal en las diferentes fracciones geoquímicas. Estas diferencias son también consecuencia del propio comportamiento geoquímico de cada elemento.

El Cr fue el metal traza que presentó el comportamiento más diferenciado. En primer lugar, cabe destacar que, aunque la fracción reactiva muestra un claro enriquecimiento para los suelos de la marisma de Esteiro, esta fracción únicamente representó entre el 13-29% del Cr total; i.e. la mayor parte del Cr reside en fases minerales refractarias como la cromita o los granates (IGME, 2019; Otero, 2000).

Por otra parte, el Cr ( $\text{Cr}^{3+}$ ) es el único elemento trivalente de los metales traza considerados en este capítulo y presenta una estructura electrónica que le hace cinéticamente inerte a reaccionar con los sulfuros (Morse & Luther, 2000). Por ello, apenas aparece representado en la fracción pirítica, incluso en aquellos suelos con condiciones fuertemente reducidas. El bajo grado de piritización del Cr también fueron observados en otros sedimentos marinos (Huerta-Díaz & Morse, 1992; Otero, 2005). En suelos y sedimentos anóxicos el Cr precipita como hidróxido de Cr insoluble [ $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ;  $(\text{Cr,Fe})(\text{OH})_3$ ], (Sass & Rai, 1987; Eary, 1989; Rai et al., 1989)] fases minerales que pueden ser disueltas en diferentes pasos a lo largo de la extracción secuencial. Nuestros resultados muestran que el Cr(III) se encuentra especialmente asociado a la fracción F5, lo que puede indicar también que el Cr(III)

puede encontrarse asociado a la goethita, sustituyendo isomórficamente al Fe(III) (Hua et al., 2018).

El porcentaje de Ni en la fracción reactiva fue netamente superior a la del Cr (Fig. 5), alcanzando en ocasiones valores del 55% del Ni total. Al contrario que el Cr, el Ni presente en las peridotitas serpentinizadas se encuentra asociado a silicatos alterables como son el crisotilo, la clorita o el clinopiroxeno siendo por tanto liberados a la disolución del suelo como  $Ni^{2+}$ , incluso en fases incipientes de alteración mineral. En los suelos de las marismas, el Ni se encuentra fundamentalmente asociado a los oxihidroxidos de Fe, tanto cristalinos como amorfos (Fig. 5). La piritización del Ni no fue elevada, en general 15-20% del Ni reactivo se encuentra asociado a la fracción pirítica. La razón reside en la lenta cinética de intercambio de  $Ni^{2+}$  acuoso con el sulfuro. El Ni es incorporado progresivamente en la fracción pirítica según incrementa la piritización del Fe, formando sulfuros mixtos más que formas puras (Huerta-Díaz & Morse, 1992; Morse & Luther, 2000). Además, cabe llamar la atención sobre el hecho de que en la parte superficial de los suelos contaminados con Ni (especialmente el punto EST) un 40-60% del Ni está asociado a la fracción F3 y F4; esto es, a las formas poco cristalinas de Fe y fácilmente reducibles (Tessier et al., 1979). Desde el punto de vista de la calidad ambiental, esto supone que una evolución del suelo hacia condiciones redox más reducidas, como ocurre en invierno o primavera (Otero & Macías, 2002), el Ni podría ser liberado al agua intersticial y hacerse biodisponible. De hecho, los resultados obtenidos muestran que la fracción F3 disminuye en verano respecto a invierno, incrementándose en la forma más cristalina como la lepidocrocita (F4), termodinámicamente más estable que la ferrihidrita (F3) (Hua et al., 2018)

El contenido de Cu reactivo presentó también valores elevados, oscilando entre el 30% y 90%. El Cu acuoso, al contrario del Ni, presenta una cinética de reacción con el sulfuro rápida superior incluso a la del Fe (Morse & Luther, 2000; Otero et al., 2000; Otero & Macias, 2003). Por ello, en suelos y sedimentos anóxicos y sulfídicos como son los suelos y sedimentos de la marisma baja (EST, CE) y MER la

fracción pirítica fue la fracción dominante, representando entre el 30-70% del Cu reactivo (Fig. 5), con concentraciones máximas que llegaron a alcanzar los 410 nmol g<sup>-1</sup>. En los suelos óxicos o subóxicos como LAD la fracción pirítica fue irrelevante con valores de 5 nmol/g, que representan menos del 5% del Cu reactivo. En estos ambientes el Cu se encuentra asociado a los oxihidroxidos de Fe, en especial a la goethita (F5), los cuales tienen una especial afinidad por el Cu (Laxen, 1985; Cornell & Schwertmann, 2003), no observándose un claro efecto competitivo de las sustancias húmicas por el Cu en los horizontes superficiales ricos en materia orgánica (Otero-Fariña et al., 2017). El mayor protagonismo de la goethita (fracción F5) respecto a los demás oxihidroxidos de Fe debe de estar relacionado con su mayor estabilidad en estos ambientes hidromorfos frente a la reducción microbiana.

La concentración de Zn reactivo representó 16-50% y presentó aparentemente un comportamiento similar a la del Cr; esto es, una reducida piritización. Sin embargo, se han observado en suelos de marismas sulfuros de Zn (ZnS, Luther et al., 1980) y esfalerita (ZnS) que es un sulfuro común en los yacimientos metalúrgicos. El bajo grado de piritización del Zn se debe a que los sulfuros de Zn son solubles en medio ácido por lo que se pudieron haber disueltos en los tratamientos previos a la extracción de la fracción F6 (Cooper & Morse, 1998). Esta circunstancia podría explicar el hecho de que una parte importante del Zn reactivo aparezca asociado a la fracción F2 (carbonato). La precipitación de un carbonato de Zn no está documentada en estos medios y es poco probable ya que ocurre en un estrecho margen de pH (~7.5-8, (Brookins, 1988)). La mayor parte del Zn reactivo se encuentra asociada a las formas más fácilmente reducibles de los oxihidroxidos de Fe (ferrihidrita y lepidocrocita). Las fracciones F3 y F4, dentro de las fracciones geoquímicas más relevantes (i.e. F3 a F6), son las fracciones más reactivas, sensibles a los cambios redox, de manera que el Fe asociado a estas fracciones puede ser oxidado y reducido hasta 300 veces antes de acabar siendo enterrado definitivamente como Fe pirítico (Canfield et al., 2005). De igual manera, los metales asociados también están sometidos a esta dinámica siendo liberados al agua

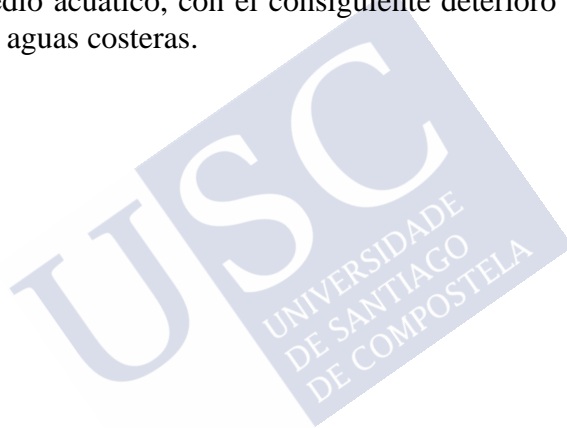
intersticial durante eventos reductores y adsorbidos en periodos oxidantes.

#### 4.4 CONCLUSIONES

De los resultados de este capítulo se pueden extraer las siguientes conclusiones:

1. Los suelos de las marismas mostraron una amplia heterogeneidad espacial en cuanto a su composición y propiedades físico-químicas que afectan a las formas geoquímicas en las que se encuentran los metales tóxicos. Por el contrario, no se han observado cambios estacionales significativos entre los dos periodos de muestreo.
2. La marisma baja presentó una intensa piritización del Fe, así como los suelos de *Spartina maritima* en la marisma alta, mientras que los oxihidroxidos de Fe fueron las formas dominantes en los suelos del juncal salino.
3. El Mn se encuentra especialmente como óxidos o hidróxidos de Mn o asociado a los oxihidroxidos de Fe, excepto en la marisma baja en donde mostró una intensa piritización. Cabe destacar que el Mn presentó también concentraciones elevadas en la fracción F1 (Mn soluble y intercambiable) y en la F2 (Mn precipitado como carbonato).
4. La mayor parte del Cr se encuentra asociado a formas recalcitrantes como la cromita. La fracción reactiva se encuentra asociada a los oxihidroxidos de Fe, mientras que las demás fracciones fueron minoritarias.
5. La concentración de Ni reactivo fue muy superior a la del Cr, indicando una mayor movilidad geoquímica. El Ni reactivo se encuentra fundamentalmente asociados a los oxihidroxidos de Fe y únicamente en bajas condiciones de fuerte reducción la fracción pirítica adquiere relevancia.
6. El Cu se encuentra intensamente piritizado en los suelos de la marisma baja y en suelos de la marisma alta no sulfídricos se asocia fundamentalmente a los oxihidroxidos de Fe cristalinos.

7. El Zn se encontró asociado a los oxihidroxidos de Fe y fracción carbonato. Sin embargo, se debe considerar que una parte del Zn procede del Zn piritico debido a que los sulfuros de Zn son solubles en medio ácido.
8. Finalmente, nuestros resultados muestran que una fracción sustancial del metal reactivo se encuentran asociada a los oxihidroxidos de Fe de baja cristalinidad; i.e., fácilmente reducibles. El aumento del nivel marino va a conducir a un mayor incremento del periodo de inundación de los sistemas intermareales que favorecerá la disolución reductiva de los oxihidroxidos de Fe y a la liberación de los elementos tóxicos al medio acuático, con el consiguiente deterioro de la calidad de las aguas costeras.



## BIBLIOGRAFÍA

- Bottcher, M. (1998). Manganese (II) partitioning during experimental precipitation of rhodochrosite–calcite solid solutions from aqueous solutions. *Marine Chemistry*, 62(3-4), 287-297. doi:10.1016/S0304-4203(98)00039-5
- Brookins, D. G. (1988). *Eh-pH Diagrams for Geochemistry*. Albuquerque, Estados Unidos: Springer. doi:10.1007/978-3-642-73093-1
- Caetano, M., Falcao, M., Vale, C., & Bebianno, M. (1997). Tidal flushing of ammonium, iron and manganese from inter-tidal sediment pore waters. 58(1-3), 203-201. doi:10.1016/S0304-4203(97)00035-2
- Calvert, S. E., & Pedersen, T. F. (1996). Sedimentary geochemistry of manganese; implications for the environment of formation of manganese black shales. *Economic Geology*, 91(1), 36-47. doi:10.2113/gsecongeo.91.1.36
- Canfield, D. E., Thamdrup, B., & Kristensen, E. (2005). *Aquatic geomicrobiology*. Amsterdam: Academic Press (48 ed.).
- Consejería de Medio Ambiente de la Xunta de Galicia. (1996). Ficha Informativa de los Humedales de Ramsar. Obtenido de [http://www.turismoortigueira.com/media/content/30/ria\\_de\\_ortigueira.pdf](http://www.turismoortigueira.com/media/content/30/ria_de_ortigueira.pdf)
- Cooper, D., & Morse, J. (1998). Extractability of metal sulfide minerals in acidic solutions: Application to environmental studies of trace metal contamination within Anoxic Sediments. *Environmental Science technology*, 32(8), 1076-1078. doi:10.1021/es970415t
- Cornell, R., & Schwertmann, U. (2003). *The Iron Oxides Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*. VCH, Weinheim, Germany, 664. doi:10.1002/3527602097

- Curado, G., Rubio-Casal, A., Figueroa, E., & Castillo, J. (2014). Potential of *Spartina maritima* in restored salt marshes for phytoremediation of metals in a highly polluted estuary. *Int J Phytoremediation*, 16(7-12), 1209-1220. doi:10.1080/15226514.2013.821451
- Eary, L. R. (1989). Kinetics of chromate reduction by ferrous ions. *Amer. J. Sci. American Journal of Science*, 289, 180-213. doi:10.2475/ajs.289.2.180
- Ferreira, T. O., Otero, X. L., Vidal-Torrado, P., & Macías, F. (2007). Effects of bioturbation by root and crab activity on iron and sulfur biogeochemistry in mangrove substrate. *Geoderma*, 142(1-2), 36-46. doi:10.1016/j.geoderma.2007.07.010
- Gueiros, B. B., Machado, W., Lisboa Filho, S. D., & Lacerda, L. D. (2003). Manganese Behavior at the Sediment-Water Interface in a Mangrove Dominated Area in Sepetiba Bay, SE Brazil. *Journal of Coastal Research*, 19(3), 550-559.
- Han, F. X., Banin, A., Su, Y., Monts, D. L., Plodinec, J. M., Kingery, W. L., & Triplett, G. E. (2002). Industrial age anthropogenic inputs of heavy metals into the pedosphere. *Naturwissenschaften*, 89(11), 497-504. doi:10.1007/s00114-002-0373-4
- Herndon, E., Havig, J., Singer, D., McCormick, M., & Kum, L. (2018). Manganese and iron geochemistry in sediments underlying the redox-stratified Fayetteville Green Lake. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 231, 50-63. doi:10.1016/j.gca.2018.04.013
- Hines, M. (1991). The role of certain infauna and vascular plants in the mediation of redox reactions in marine sediments. *Developments in Geochemistry*, 6, 275-286. doi:10.1016/b978-444-88900-3.50031-x
- Hua, J., Chen, M., Liu, C., Li, F., Long, J., Gao, T., Gu, M. (2018). Cr Release from Cr-Substituted Goethite during Aqueous Fe(II)-

- Induced Recrystallization. *Minerals*, 8, 367.  
doi:10.3390/min8090367
- Huerta-Díaz, M., & Morse, J. (1992). Pyritization of trace metals in anoxic marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56(7), 2681-2702. doi:10.1016/0016-7037(92)90353-K
- Huerta-Díaz, M., & Morse, J. (1992). Pyritization of trace metals in anoxic marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56(7), 2681-2702. doi:10.1016/0016-7037(92)90353-K
- IGME. (2019). Sitios web geocientíficos del IGME. Obtenido de <http://info.igme.es/catalogo/catalog.aspx?catalog=2&shim=true&shdt=false&shfb=true&shfp=false&shsf=false&shfo=false&master=infoigme&lang=spa>
- IUSS Working Group, WRB. (2015). Base referencial mundial del recurso suelo 2014, Actualización 2015. Sistema internacional de clasificación de suelos para la nomenclatura de suelos y la creación de leyendas de mapas de suelos. Roma: Informes sobre recursos mundiales de suelos 106. FAO.
- Kiratli, N., & Ergin, M. (1996). Partitioning of heavy metals in surface Black Sea sediments. *Applied Geochemistry*, 11(6), 775-788. doi:10.1016/S0883-2927(96)00037-6
- Kostka, J., & Luther, G. (24 de febrero de 1995). Seasonal cycling of Fe in saltmarsh sediments. *Biogeochemistry*, 29, 159-181. doi:10.1007/BF00000230
- Laxen, D. P. (1985). Trace metal adsorption/coprecipitation on hydrous ferric oxide under realistic conditions: The role of humic substances. *Water Research*, 19(10), 1229-1236. doi:10.1016/0043-1354(85)90175-7
- Lenz, C., Behrends, T., Jilbert, T., Silveira, M., & Slomp, C. P. (2014). Redox-dependent changes in manganese speciation in Baltic Sea sediments from the Holocene Thermal Maximum: An EXAFS,

- XANES and LA-ICP-MS study. *Chemical Geology*, 370(26), 49-57. doi:10.1016/j.chemgeo.2014.01.013
- Luther, G. I., Meyerson, A. K., & Hines, R. (1980). Metal sulfide in estuarine sediments. *J. Sedimentary Research*, 50(4), 1117-1120. doi:10.1306/212F7B94-2B24-11D7-8648000102C1865D
- Madureira, M., & Vale, C. &. (1997). Effect of plants on sulphur geochemistry in the Tagus saltmarshes sediments. *Marine chemistry*, 58(1-2), 27-37. doi:10.1016/S0304-4203(97)00049-2.
- MeteoGalicía. (2019). Informes climatolóxicos. Obtenido de [https://www.meteogalicia.gal/observacion/informesclima/informesIndex.action?request\\_locale=es](https://www.meteogalicia.gal/observacion/informesclima/informesIndex.action?request_locale=es)
- Middelburg, J., De Lange, G., van der Weijden, C., & Cosmochim., G. (1987). Manganese solubility control in marine pore waters. *Geochim et Cosmochim Acta*, 51(3), 759-763. doi:10.1016/0016-7037(87)90086-X
- Morse, J., & Luther, G. I. (1999). Chemical influences on trace metal-sulfide interactions in anoxic sediments. Submitted. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63(19-20), 3373-3378. doi:10.1016/S0016-7037(99)00258-6
- Morse, J., & Luther, G. I. (2000). Chemical influences on trace metal-sulfide interactions in anoxic sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63, 3373-3378.
- Mucci, A. (1988). Manganese uptake during calcite precipitation from seawater: conditions leading to the formation of a pseudokutnahorite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52, 1859-1868.
- Mucci, A. (2004). The behavior of mixed Ca-Mn carbonates in water and seawater: controls of manganese concentrations in marine porewaters. *Aquat. Geochem*, 10(1), 139-169. doi:10.1023/B:AQUA.0000038958.56221.b4

- Nriagu, J., & Pacyna, J. (1988). Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature*, 333, 134-139. doi:10.1038/333134a0
- Otero, X. L. (2000). *Biogeoquímica de Metales Pesados en Ambientes Sedimentarios Marinos*. Santiago de Compostela: Universidade de Santiago de Compostela Tesis PhD.
- Otero, X. L. (2005). Trace elements in biodeposits and sediments from mussel culture in the ría de Arousa (Galicia, NW Spain). *Environmental Pollution*. *Environmental Pollution*, 136(1), 119 - 134. doi:10.1016/j.envpol.2004.11.026
- Otero, X. L., & Macías, F. (2002). Spatial and seasonal variation in heavy metals in interstitial water of salt marsh soils. *Environmental Pollution*, 120(2), 183-190. doi:10.1016/S0269-7491(02)00159-8
- Otero, X. L., & Macías, F. (2002). Variation with depth and season in metal sulfides in salt marsh soils. *Biogeochemistry*, 61, 247-268. doi:10.1023/A:1020230213864
- Otero, X. L., Ferreira, T. O., Huerta-Díaz, M., Partiti, C., Souza, V., Vidal, P., & Macías, F. (2009). Geochemistry of iron and manganese in soils and sediments of a mangrove system, Island of Pai Matos (Cananeia,-SP-Brazil). *Geoderma*, 148, 318-335. doi:10.1016/j.geoderma.2008.10.016
- Otero, X. L., Huerta-Díaz, M., & Macías, F. (2000). Heavy metal geochemistry of saltmarsh soil from the ria of Ortigueira (mafic and ultramafic areas, NW Iberian Peninsula). *Environmental Pollution*, 285-296. doi:10.1016/S0269-7491(99)00302-4
- Otero, X., & Macias, F. (2003). Sapatial variation in pyritization of trace metals in salt-marsh soils. *Biogeochemistry* 62, 59-86.
- Otero, X., Sánchez, J., & Macías, F. (2000). Bioaccumulation of heavy metals in thionic fluvisols by a Marine Polychaete: The role of

- Metal Sulfides. *Journal of Environment Qualit*, 29(4), 1133.  
doi:10.2134/jeq2000.00472425002900040014x#
- Otero-Fariña, A., Fiol, S., Arce, F., & AnteloJuan. (2017). goethit, Effects of natural organic matter on the binding of arsenate and copper onto. *Chemical Geology*, 459, 119-128.  
doi:10.1016/j.chemgeo.2017.04.012
- Padinha, C., Santos, R., & Brown, M. (2000). Evaluating environmental contamination in Ria Formosa (Portugal) using stress indexes of *Spartina maritima*. *Mar Environ Res*. Feb;49(1), 67-78.  
doi:10.1016/s0141-1136(99)00049-5
- Rai, D., Eary, L., & Zachara, J. (1989). Environmental chemistry of chromium. *Total Environmental*, 86(1-2), 15-23.  
doi:10.1016/0048-9697(89)90189-7
- Sass, B., & Rai, D. (1987). Solubility of amorphous chromium(III)-iron(III) hydroxides solid solutions. *Inorg. Chem.*, 26(14), 2228-2232. doi:10.1021/ic00261a013
- Stumm, W., & Morgan, J. (1981). *Aquatic Chemistry. An introduction emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters*. New York: John Wiley and Sons.
- Tessier, A., Campbell, P., & Bisson, M. (1979). Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. *Analytical Chemistry Vol. 51*, 844-851.
- TidesChart. (2020). Mareas Spain. Retrieved from <https://es.tideschart.com/Spain/>
- Xunta de Galicia. (2011). Plan de Ordenación del Litoral. Título III.Capítulo1. Galicia: Poligalicia. Obtenido de [www.xunta.es/litora/index.php/descargables](http://www.xunta.es/litora/index.php/descargables)

**ANEXOS CAPÍTULO 4**

**Tabla S1**

Valores “p” de los análisis estadísticos (Kruskal-Wallis de dos vías) entre cuatro localidades (Esteiro=EST; Canal de Esteiro= CE; Mera=MER; Ladrado=LAD), y tres Profundidades (superficial=S; medio=M; profundo=P). Los valores en negrilla ( $p < 0.05$ ) con diferencia significativa. n = 85

PARÁMETRO	localidad	profundidad	ubi. x prof.
	df=3	df=2	df=6
Eh	< <b>0.001</b>	< <b>0.001</b>	< <b>0.001</b>
pH	< <b>0.001</b>	< <b>0.001</b>	<b>0.006</b>
COT	< <b>0.001</b>	< <b>0.001</b>	< <b>0.001</b>
ST	< <b>0.001</b>	< <b>0.001</b>	< <b>0.001</b>
Co	< <b>0.001</b>	< <b>0.001</b>	< <b>0.001</b>
Cr	< <b>0.001</b>	< <b>0.001</b>	< <b>0.001</b>
Cu	< <b>0.001</b>	0.093	< <b>0.001</b>
Mn	< <b>0.001</b>	0.081	<b>0.002</b>
Ni	< <b>0.001</b>	< <b>0.001</b>	< <b>0.001</b>
Zn	< <b>0.001</b>	0.186	0.348
Fe	<b>0.010</b>	0.535	0.135

**Tabla S2**

Valores “p” análisis estadísticos (Kruskal-Wallis una vía), entre dos campañas (invierno=I, verano=V) y tres Profundidades (superficial=S; medio=M; profundo=P). Los valores en negrilla ( $p < 0.05$ ) con diferencia significativa. n = 85

PARÁMETRO	vegetacion	estacionalidad
	df=2	df=1
Eh	< <b>0.001</b>	0.217
pH	< <b>0.001</b>	0.878
COT	< <b>0.001</b>	0.431
ST	< <b>0.001</b>	0.365
Co	< <b>0.001</b>	0.520
Cr	< 0.001	0.545
Cu	< <b>0.001</b>	0.570
Mn	<b>0.002</b>	< <b>0.001</b>
Ni	< <b>0.001</b>	0.501
Zn	< <b>0.001</b>	<b>0.003</b>
Fe	<b>0.039</b>	< <b>0.001</b>

**Tabla S3**

Matriz de correlación de Spearman para parámetros en los suelos de marismas. A) invierno, B) verano. Los valores en negrita indican altas correlaciones significativas.

invierno n=41 * p<0.05 **p<0.001												
	COT	Fe	ST	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Zn	Eh	pH	
COT	1.000	-0.0967	0.0239	0.204	-0.0451	<b>0.38*</b>	0.0852	0.117	<b>0.469*</b>	0.198	-0.248	
Fe		1.000	0.0196	0.24	0.303	<b>0.332*</b>	<b>0.338*</b>	0.252	0.128	-0.0268	-0.107	
ST			1.000	<b>0.495**</b>	0.257	<b>0.57**</b>	<b>0.371*</b>	<b>0.459*</b>	<b>0.42*</b>	<b>-0.789**</b>	<b>0.78**</b>	
Co				1.000	<b>0.862**</b>	<b>0.707**</b>	<b>0.653**</b>	<b>0.964**</b>	<b>0.564**</b>	-0.215	0.122	
Cr					1.000	<b>0.461*</b>	<b>0.499**</b>	<b>0.929**</b>	<b>0.335*</b>	-0.0508	0.0184	
Cu						1.000	<b>0.332*</b>	<b>0.665**</b>	<b>0.744**</b>	<b>-0.462*</b>	0.223	
Mn							1.000	<b>0.588**</b>	0.24	0.0782	0.0315	
Ni								1.000	<b>0.515**</b>	-0.2	0.128	
Zn									1.000	<b>-0.35*</b>	0.214	
Eh										1.000	<b>-0.804**</b>	
pH											1.000	
verano n=44 * p<0.05 **p<0.001												
	COT	Fe	ST	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Zn	Eh	pH	
COT	1.000	<b>0.354*</b>	0.283	<b>0.324*</b>	0.204	<b>0.443*</b>	<b>0.441*</b>	<b>0.333*</b>	<b>0.579**</b>	0.0976	<b>-0.398*</b>	
Fe		1.000	<b>0.491**</b>	<b>0.784**</b>	<b>0.719**</b>	<b>0.751**</b>	<b>0.856**</b>	<b>0.709**</b>	<b>0.705**</b>	-0.114	<b>-0.335*</b>	
ST			1.000	<b>0.602**</b>	0.265	<b>0.677**</b>	<b>0.533**</b>	<b>0.562**</b>	<b>0.533**</b>	<b>-0.534**</b>	<b>0.448*</b>	
Co				1.000	<b>0.865**</b>	<b>0.768**</b>	<b>0.892**</b>	<b>0.98**</b>	<b>0.603**</b>	0.00688	-0.0659	
Cr					1.000	<b>0.56**</b>	<b>0.752**</b>	<b>0.874**</b>	<b>0.457*</b>	0.15	-0.269	
Cu						1.000	<b>0.855**</b>	<b>0.747**</b>	<b>0.822**</b>	<b>-0.326*</b>	-0.151	
Mn							1.000	<b>0.859**</b>	<b>0.75**</b>	-0.00448	-0.29	
Ni								1.000	<b>0.601**</b>	0.036	<b>-0.0781</b>	
Zn									1.000	<b>-0.388*</b>	-0.241	
Eh										1.000	<b>-0.484**</b>	
pH											1.000	

**Tabla S4**

i.e. ANOVA de dos vías para Cr.

Grupos analizados:                    localidad y profundidad  
Variable dependiente:                Cr  
Software:                                SigmaPlot 12

Desarrollo:

1. Normality Test (Shapiro-Wilk) Failed ( $P < 0,050$ )
2. Equal Variance Test: Failed ( $P < 0,050$ )

ANOVA dos vías.

Fuente de variación	DF	SS	MS	F	P*
profundidad	2	55445.321	27722.661	11.342	<0.001
localidad	3	280633.373	93544.458	38.272	<0.001
localidad x profundidad	6	163947.624	27324.604	11.179	<0.001
residual	73	178427.481	2444.212		
total	84	717041.694	8536.211		

**3. Post-Hoc de comparación múltiples (Bonferroni t-test):** Se presentan las comparaciones con  $P < 0.05$

Comparación por factores: localidad con profundidad				
Comparación	Diff of means	T	P	P < 0.05
superficial				
EST vs. LAD	190.5	8.616	<0.001	Yes
EST vs. MER	152.3	6.888	<0.001	Yes
EST vs. MER	152.3	6.888	<0.001	Yes
EST vs. CE	130.533	5.113	<0.001	Yes
Media				
EST vs. CE	256.667	9.613	<0.001	Yes
EST vs. MER	240.167	8.414	<0.001	Yes
EST vs. LAD	233.333	8.175	<0.001	Yes
Comparación por factores; profundidad con EST				
comparación	Diff of means	T	p	P < 0.05
M vs. P	238.333	8.35	<0.001	Yes
M vs. S	64.967	2.545	0.039	Yes
S vs. P	173.367	6.791	<0.001	Yes

**Tabla S5**

**i.e. ANOVA de una vía para Ni.**

Grupo analizado: vegetación  
 Variable dependiente: Ni

Software:

SigmaPlot 12

1. **Normality Test (Shapiro-Wilk)** Failed ( $P < 0,050$ )

2. **Kruskal-Wallis One Way Analysis of Variance on Ranks**

Group	N	Missing	Median	25%	75%
SP	44	0	233.5	173.75	520
SV	18	0	200	57.5	297.75
JC	23	0	123	112	129

H = 35,066 con 2 grados de libertad ( $P = <0,001$ ) presentan diferencia significativa.

3. Post-Hoc de comparación múltiples (Dunn's Method) :

Comparison	Diff of Ranks	Q	P<0.05
SP vs JC	37.44	5.895	Yes
SP vs SV	16.447	2.382	No
SV vs JC	20.993	2.703	Yes

## **CAPÍTULO 5**

### **MORFOLOGÍA, CUANTIFICACIÓN Y MOVILIZACIÓN DE PIRITAS EN EL SISTEMA MARISMA-RÍA**





**RESUMEN**

Las Rías gallegas son uno de los ecosistemas más productivos del mundo. Suelos y sedimentos de marismas y llanuras intermareales presentan un elevado contenido de materia orgánica lábil, Fe reactivo y sulfato que permite la síntesis y acumulación de pirita, como consecuencia de la mineralización de la materia orgánica vía sulfato-reducción. Trabajos previos ya han establecido porcentajes elevados de piritización del Fe en suelos y sedimentos de las Rías. El presente capítulo estudia con detalle la variabilidad morfológica y la concentración de las piritas en diferentes ambientes geoquímicos que conforma la ría de Ortigueira; y se realiza una aproximación a su dinámica en el sistema marismas-ría, incluyendo parámetros hidrodinámicos.

Los framboides fueron las formas dominantes de la pirita en los suelos de las marismas y en los sedimentos de la zona interna y media de la Ría y los cristales aislados en la zona externa. Los resultados muestran que los suelos de la marisma baja es el ambiente en donde se concentra la mayor cantidad de Fe pirítico, pero no son el medio con mayor número de piritas, debido fundamentalmente a que en estos suelos las piritas se presentan formando framboides de gran tamaño. Por ello, la cantidad de piritas framboidales no es un buen indicador de las condiciones redox en sedimentos modernos. Por otra parte, la morfología de los cristales de pirita observados al microscopio electrónico mostró cristales con vértices y caras mal definidos y con claros signos de degradación lo que parece indicar que una parte de las piritas presentes en la parte interna y media de la Ría proceden del desmantelamiento de las marismas. Esta hipótesis se apoya en el desacoplamiento observado entre el C orgánico y el S pirítico. Finalmente, la salida de las piritas framboidales hacia la zona externa de la Ría parece poco probable debido a la baja energía de la corriente residual y flujo mareal en la ría de Ortigueira. Por ello, las piritas observadas en la zona externa fueron únicamente cristales aislados, presumiblemente formados *in situ* en condiciones de baja actividad sulfato-reductora.

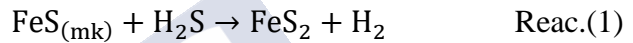
## 5.1 INTRODUCCIÓN

Marismas y rías figuran entre los ecosistemas más productivos del mundo (Margalef, 1952; Odum & Odum, 1981). Ambos ecosistemas presentan una elevada productividad primaria que le confieren a sus suelos y sedimentos un alto contenido en materia orgánica (Howarth & Teal, 1979; Howarth, 1984; Otero & Macías, 2002; Otero & Macías, 2003; Otero et al., 2009). Además, suelos, sedimentos y aguas costeras reciben importantes contribuciones continentales de metales, incluido el Fe, a través de ríos, aguas pluviales, descargas industriales y aguas residuales urbanas. Así, por ejemplo, la ría de Vigo (SW of Galicia), recibe anualmente 490 toneladas de hierro (6% en forma disuelta) y 90% provienen de vertidos industriales (Filgueiras & Prego, 2007).

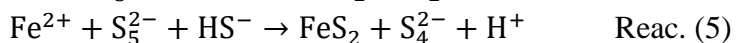
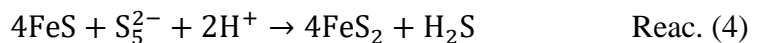
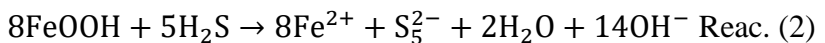
Por otra parte, los medios intermareales presentan una continua alternancia de periodos de inundación y de exposición al aire asociados al flujo mareal y a los cambios estacionales, que proporcionar condiciones redox dinámicas, adecuadas para la formación y acumulación de pirita (Oenema, 1990; Otero, 2000). En este sentido, estudios previos han establecido que la materia orgánica en suelos y sedimentos de marisma son degradados fundamentalmente a través de la reducción de los oxihidroxidos de Fe y de la reducción del sulfato (Wiebe et al., 1981; Howarth, 1984), generando un incremento de la concentración de  $\text{Fe}^{2+}$  y diferentes formas de S reducido ( $\text{HS}^-$ , polisulfuros) el agua intersticial que tienen como producto final termodinámicamente más estable la formación de pirita ( $\text{FeS}_2$ ) (Howarth, 1984).

La pirita es uno de los principales minerales que se forman durante la diagénesis temprana en medios sedimentarios marinos (Berner, 1970; Wilkin & Barnes, 1997), y los framboides son la forma dominante de pirita en ambientes anóxicos modernos, como en sedimentos arcillosos marinos, lacustres y de marismas (e.g . Vallentyne, 1963; Schallreuter, 1984; Canfield et al., 1992; Otero et al., 2009; Otero & Macías, 2010), encontraron que la pirita frambooidal es la morfología dominante durante la primera etapa de la diagénesis en la marisma y sugieren que

la formación temprana de la pirita es a partir de oxihidróxidos de Fe de baja cristalinidad en microambientes que experimentan altas tasas de reducción de sulfato debido a una alta concentración de materia orgánica lábil. Las piritas framboidales son abundantes en suelos y sedimentos intermareales (Otero, 2000) y su formación puede producirse a través de diferentes rutas. En zonas fuertemente reducidos (i.e. parte profunda de los suelos, marisma baja, sedimentos intermareales) la pirita se forma teniendo como precursor la mackinawita (FeS) y como oxidante el H<sub>2</sub>S según la reacción 1, reacción de cinética rápida que puede ocurrir y durar varios días (Rickard, 1970; Lan & Butler, 2014).



Por el contrario, en ambientes con alternancia redox (i.e. parte superior de los suelos marisma) el oxígeno difunde en el sustrato, favoreciendo la precipitación de oxihidroxidos de Fe amorfos (e.g. lepidocrocita) y la formación de polisulfuros (S<sub>5</sub><sup>2-</sup>) por la oxidación parcial de H<sub>2</sub>S (reacción 2). En estas condiciones, la pirita puede formarse a través de varias vías. Una de ellas tiene como intermediario el FeS amorfo (reacción 4, 5), proceso más lento que el anterior con una duración de años (Luther III, 1991; Rickard, 2012; Peiffer & Behrends, 2015) o bien puede precipitar en un periodo muy corto de tiempo (días) directamente del agua intersticial según la reacción 5 (Howarth & Teal, 1979; Giblin & Howarth, 1984).



La pirita es un importante sumidero de Fe, pero también de muchos elementos traza (ver (Berner, 1967; Huerta-Díaz & Morse, 1992; Otero & Macías, 2003)). Muchos de estos elementos son limitantes importantes de la productividad primaria marina (Cu, Co, Fe). En

condiciones anóxicas los microcristales de pirita son estables e incluso pueden experimentar recrecimiento una vez formada (Rickard, 2012). Sin embargo, bajo condiciones óxicas y pH neutro o alcalino, como ocurre en el agua marina, la pirita es oxidada en un periodo relativamente corto de tiempo (días, semanas) (Aller, 1980; Morse, 1991). La influencia en los medios costeros de las corrientes marinas y eventos catastróficos como son los temporales (Scheffer et al., 2001), potenciados por el aumento del nivel del mar, favorecen la erosión y transporte de suelos y sedimentos intermareales hacia el medio oceánico (Bertness et al., 2005; Ruggiero, 2012; Taherkhani et al., 2020). Durante este proceso la pirita en sus diferentes formas y tamaños puede ser oxidada y liberar sus componentes al agua marina (Morse, 1991; Otero et al., 2005).

El presente capítulo pretende los siguientes objetivos: 1) conocer con detalle la morfología, tamaño y contenidos de la pirita en un sistema costero complejo formado por suelos de marismas, sedimentos intermareales y sedimentos del fondo de la ría, 2) conocer la capacidad de las corrientes y flujos marinos para redistribuir las piritas desde las marismas a las diferentes zonas de la Ría. Para ello se analizó: 1) contenido de Fe reactivo y Fe piritico, 2) morfología, tamaño y concentración las piritas observadas al microscopio electrónico y 3) velocidad del flujo, reflujos mareales y de la corriente residual en la Ría través de un modelo numérico 3D de alta resolución que permita determinar la capacidad hidrodinámica de la Ría para alterar la morfología la distribución de la pirita en el sistema marisma-ría. Las muestras estudiadas corresponden a suelos de la marisma alta y baja y a sedimentos de la zona interna (ZI), media (ZM) y externa (ZE) de la ría. En las muestras de suelos y sedimentos se realizó una caracterización fisicoquímicos (pH, Eh), textura, contenido de Fe reactivo (oxihidroxidos de Fe, Fe soluble en ditionito de sodio), Fe piritico (soluble en HNO<sub>3</sub>), tamaño y morfología de las piritas por microscopía electrónica.

## 5.2 MATERIALES Y MÉTODOS

### 5.2.1 Descripción del área de estudio y muestreo

La ría de Ortigueira se encuentra al noroeste de la Península Ibérica (43°44'11"N 7°49'30", Fig. 1). La Ría de Ortigueira se caracteriza por un régimen mesomareal con un rango máximo de marea de 4.5 m. La entrada de agua dulce es muy reducida, con descargas promedio durante la temporada de invierno de aproximadamente  $8 \text{ m}^3\text{s}^{-1}$  y de solo  $3 \text{ m}^3\text{s}^{-1}$  en verano.

El sistema de la Marisma está formado por canales de drenaje, depresiones, bancos de arena, marismas limosas que son inundadas dos veces por día, colonizadas por especies de plantas vasculares, especialmente monocotiledóneas como son *Juncus maritimus* y *Spartina maritima* (Sánchez et al., 1998; Otero, 2000; Otero & Macías, 2002). En la marisma se tomaron 4 núcleos distribuidos en las marismas de Esteiro, Mera y Ladrado (Fig. 1). Los núcleos fueron recogidos usando tubos de PVC de 11 cm de diámetro interno y 50 cm de longitud, que fueron transportados en posición vertical al laboratorio. En el laboratorio las muestras fueron cortadas en secciones de 0-3 cm hasta los 15 cm superficiales y cada 5 cm a partir de esta profundidad. Una parte de las muestras de suelos y sedimentos fueron congeladas a  $-20 \text{ }^\circ\text{C}$  y otras secadas a  $45^\circ\text{C}$ .

En este capítulo se han considerados las siguientes muestras de la marisma: SPE1: marisma baja de Esteiro dominada por *Spartina maritima* de 0-3 cm de profundidad y SPE2: idem que SPE1 pero de 15 a 35 cm de profundidad; CE3: canal de drenaje de la marisma de Esteiro de 0-15 cm; SPM4: marisma alta de Mera con *Spartina maritima* de 0-3cm; SPM5 de 15 a 45 cm; SPM4 pero de 0-3 cm; JL6: marisma de Ladrado con *Juncus maritimus* de 0-3cm y JL7: idem que JL6 pero de 15-35 cm.

En cuanto a los sedimentos de la ría de Ortigueira, las muestras se tomaron a lo largo del canal central. El canal central fue subdividido en

tres sectores según las condiciones hidrológicas: a) zona interna (ZI) que comprende desde la desembocadura del río Mera hasta el núcleo de población de Ortigueira, b) zona media (ZM), desde la marisma de Esteiro hasta la Ensenada de Caldeira y c) zona externa (ZE) que va desde la marisma Ladrado hasta mar abierto (Fig. 1). En la ría de Ortigueira se tomaron 117 muestras de sedimentos superficiales (0-10 cm, aprox.) (Fig. 1), usando una draga de gravedad. Las muestras colectadas fueron almacenadas en fundas plásticas de cierre hermético y transportadas en oscuridad y 4°C al laboratorio. Para el estudio del tamaño y morfología de las piritas se analizaron 7 muestras de la zona interna, 5 muestras de la zona media y 7 muestras de la zona externa.



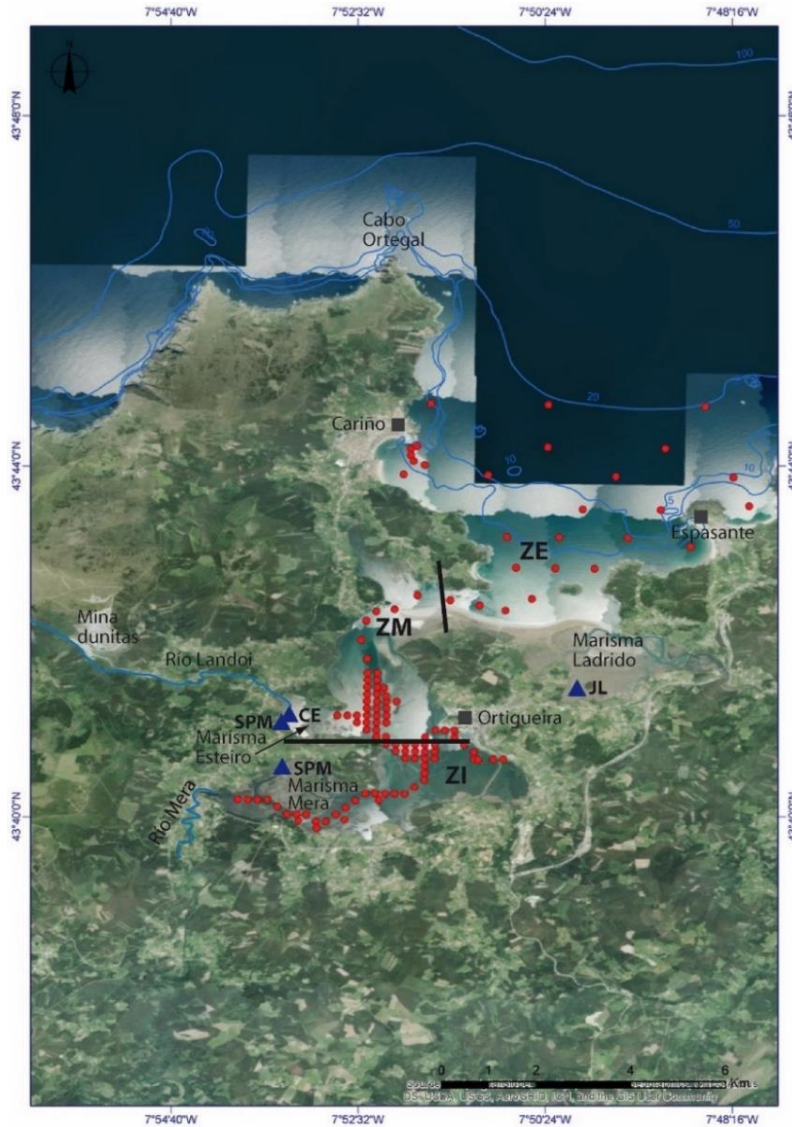


Fig. 1 Puntos de muestreo en la ría de Ortigueira. La zonación de la Ría se realizó considerando parámetros hidrológicos. La zona interna se caracteriza por un el flujo residual de las corrientes lento y corresponde a la zona de la ría con mayor influencia fluvial; en la zona media el flujo residual es netamente superior por el cambio de dirección y el ingreso del agua de mar, mientras que la zona externa presenta un flujo residual estable e inferior al de la ZM y la influencia eólica es mayor que en las otras zonas.

### 5.2.2 Métodos de análisis

El pH, Eh (potencial oxido-reducción), se determinó por métodos potenciométricos utilizando equipos multiparamétricos. Al potencial redox-ORP (mV) se le adicionó 244mV del electro de referencia (Striggow, 2017). El carbono orgánico total (COT) fue determinado de forma indirecta por diferencia entre el carbono total, medido en un equipo Leco TruSpec CHN y el carbono inorgánico medido por el método volumétrico de Bernard. El azufre total ( $S_{total}$ ) fue determinado en un analizador LECO SC-144DR. El tamaño de partícula fue determinado en base a una combinación de los métodos ASTM C 136 – 01 y ASTM C 117 – 95, el primero la arena ( $> 0.050$  mm) de la fracción limo y arcilla usando para ello un tamiz de 0.05mm de luz (50  $\mu$ m). Limo y arcilla se separaron mediante el método de la pipeta (Gee & Bauder, 1986). Estos análisis se realizaron en los 117 puntos de las muestras superficiales del canal de la ría y en cuatro núcleos de los suelos de las marismas.

El Fe piritico (Fe-py) y Fe reactivo se realizó en 9 muestras frescas seleccionadas previamente, almacenadas a  $-20^{\circ}\text{C}$  y 7 muestras de las tres marismas, tanto de la parte superficial (0-3 cm) como profunda (15-35 cm.) La separación Fe-py y Fe-reactivo se realizaron mediante un procedimiento de extracción secuencial. El Fe reactivo se extrajo con 20 mL de una solución de 0.25 M de citrato de sodio + 0.11 M de  $\text{NaHCO}_3$ , con 3 g de ditionito de sodio (Canfield et al., 1992) y el Fe-py con 10 ml  $\text{HNO}_3$  concentrado, previa eliminación del Fe asociado a los silicatos mediante tratamiento con HF 10M por 16 h de agitación y Fe asociado a la materia orgánica  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado (Huerta-Díaz & Morse, 1990; Huerta-Díaz & Morse, 1992). Las diferentes fracciones fueron analizadas por espectroscopia de absorción atómica, con modalidad llama aire-acetileno.

El grado de piritización del Fe (DOP) se calculó en base a la ecuación propuesta por (Berner, 1970, Ec. 1). En este caso el Fe reactivo se consideró el Fe soluble en ditionito de sodio.

$$DOP = \frac{(Fe_{py})}{(Fe_{py} + Fe_{reactivo})} \times 100 \quad \text{Ec.( 1)}$$

### 5.2.3 Morfología y tamaño de piritas

La extracción de las piritas se realizó por el método de separación por decantación con bromoformo ( $\rho=2.89 \text{ g cm}^{-3}$ ). Para ello se pesaron 9 g de las muestras húmedas mantenidas a  $-22^{\circ}\text{C}$  y posteriormente liofilizadas. Las muestras liofilizadas fueron disgregados suavemente utilizando un mortero de ágata y colocadas en embudos de decantación, se agitó y dejó decantar toda una noche. Los minerales pesados separados en la parte inferior del separador se lavaron con acetona y fueron recogidos sobre un porta de aluminio. El tamaño y morfología de las piritas se realizó en un microscopio electrónica de barrido (SEM) (FESEM Zeiss Ultra Plus con EDX- Imaxe) del Centro de Apoyo Científico-Tecnológico (CACTUS) de la Universidad de Santiago de Compostela con una resolución de 0.8 nm a una tensión de aceleración de 30 kV.

Los tamaños de framboides se evaluaron en base a histogramas de distribución de diámetros, utilizando parámetros geométricos (Limpert & Stahe, 2011; Rickard, 2019b) en histogramas de tipo log-normal que se ajustan mejor a los datos garantizando que el mínimo y máximo calculado al 95% sean positivos. Los parámetros estadísticos  $\bar{x}$  = la media aritmética y  $\sigma$  = la desviación estándar fueron convertidos a geométricos, utilizando el parámetro ( $\omega$ ) que relaciona los parámetros aritmético para poder transformar a parámetros geométricos, cuya expresión es  $\omega = 1 + (\sigma / \bar{x})^2$ ; obteniendo la media geométrica ( $\bar{x}^* = \bar{x} / \sqrt{\omega}$ ) y la desviación estándar geométrica  $\sigma^* = \exp(\sqrt{\ln(\omega)})$  (para más detalle ver (Rickard, 2019a). ( $\omega$ ): factor que relaciona las unidades aritméticas para transformar a unidades geométricas (Limpert & Stahe, 2011; Rickard, 2019b)

## 2.4 Estudio de la hidrodinámica de la Ría

La hidrodinámica del cuerpo de agua de la ría de Ortigueira fue realizado por investigadores del Departamento de Ingeniería Hidráulica de la USC. Para ello se utilizó un modelo numérico de alta Delft3D-FLOW que resuelve la lectura 3D Navier-Stokes y las ecuaciones de transporte:

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = S \quad \text{Ec.(2)}$$

$$\frac{Du}{Dt} = fv - g \frac{\partial \zeta}{\partial x} - \frac{g}{\rho_0} \int_{z'=z}^{z'=\zeta} \frac{\partial \rho}{\partial x} dz' + v_h \left( \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right) + v_v \left( \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right) \quad \text{Ec.(3)}$$

$$\frac{Dv}{Dt} = -fu - g \frac{\partial \zeta}{\partial y} - \frac{g}{\rho_0} \int_{z'=z}^{z'=\zeta} \frac{\partial \rho}{\partial y} dz' + v_h \left( \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} \right) + v_v \left( \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} \right)$$

$$\frac{\partial p}{\partial z} = -\rho g \quad \text{Ec.(4)}$$

$$\frac{Dc}{Dt} = D_h \left( \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} \right) + D_v \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - \lambda_d c + R_s \quad \text{Ec.(5)}$$

En donde la Ec. (2) representa la conservación en masa de un fluido incompresible; Ec. (3) representa la conservación del momento en las direcciones x e y; Ec. (4) representa la conservación del momento en la dirección z que, bajo el supuesto de aguas poco profundas, se convierte en la ecuación de presión hidrostática; finalmente, la Ec (5) representa la ecuación de transporte, que en la presente solicitud se resuelve para los componentes de salinidad y temperatura. En la ecuación de conservación de masa,  $u$ ,  $v$  y  $w$  expresan los componentes de la velocidad en las direcciones x-, y-, z-, respectivamente, y  $S$  el término fuente. Además, en las ecuaciones de conservación del momento,  $t$  es el tiempo,  $g$  la aceleración de la gravedad,  $f$  el parámetro de Coriolis,  $\zeta$

la elevación de la superficie del mar con respecto a  $z = 0$ ,  $v_h$  y  $v_v$  la viscosidad en régimen turbulento horizontal y vertical, respectivamente,  $\rho_h$  y  $\rho_0$  la densidad y la densidad de referencia del agua del océano, respectivamente, y  $p$  la presión. Finalmente, en la ecuación de transporte,  $c$  es un componente que representa la salinidad o temperatura,  $D_h$  y  $D_v$  la difusividad en régimen turbulento horizontal y vertical, respectivamente,  $\lambda_d$ , el proceso de descomposición de primer orden, y finalmente  $C_s$  el término de origen.

El objetivo principal de la implementación del modelo numérico es determinar la capacidad de la hidrodinámica de la Ria para trasportar las piritas framboidales desde la zona interna hasta la zona externa. Para este fin, el flujo transitorio y residual se calcula durante un período típico de invierno, que se considera que tiene más capacidad para transportar sedimentos (descargas de ríos más grandes que durante la temporada de verano). En particular, el modelo se ejecutó durante un ciclo de mareas de primavera utilizando como condiciones límite: (i) los principales componentes de las mareas, (ii) las características oceánicas (salinidad y temperatura), y (iii) las descargas del río en el interior de la Ría, considerando como caudal promedio  $Q = 8\text{m}^3\text{s}^{-1}$ .

#### 5.2.4 Análisis estadístico

La estadística descriptiva se llevó a cabo usando el software Minitab. Los histogramas de la frecuencia de tamaños de las piritas framboidales, se trabajó en función log-normal (Rickard, 2019b) con Software Minitab17. La relación entre las variables se estableció usando el test de correlación de Spearman. Las diferencias significativas para el contenido de pirita entre localidades (tipos de marismas, zonas de ría) o con la profundidad (superficial/profunda) en los suelos de la marisma usando una ANOVA de una vía seguida de un test post hoc Holm-Sidack o Mann-Whitney usando el programa SigmaPlot 12.0.

## 5.3 RESULTADOS

### 5.3.1 Dinámica de los flujos transitorios y corriente residual

Los patrones de flujo transitorio obtenidos en la ría de Ortigueira se muestran en la Fig. 2. En general, se puede establecer que la marea domina la circulación en ZI, ZM y la parte alta de ZE, tal y como se puede deducir de la presencia de un flujo similar en toda la columna de agua, con velocidades algo más reducidas en las capas de fondo, y que a su vez este flujo es opuesto durante los periodos de marea llenante y vaciante. Con respecto a la zona media y exterior de ZE, la menor capacidad de la marea para inducir corrientes, como resultado de la existencia de una mayor profundidad y secciones más amplias, permitiría que las descargas de agua dulce pudieran tener una mayor importancia en la hidrodinámica de la Ría. No obstante, la reducida descarga de agua dulce es incapaz de modificar sustancialmente el flujo, de manera que puede ser descrito de la misma forma como dominado por la marea.

Las velocidades del flujo más elevadas ocurren en ZM, con velocidades de  $1 - 1.5 \text{ m s}^{-1}$  en la mayor parte de la zona, llegando a alcanzar valores de  $2.0 - 2.5 \text{ m s}^{-1}$  en las proximidades del límite con ZE. En ZI la magnitud de la velocidad es significativamente más baja, en torno a  $0.2 \text{ m s}^{-1}$ , con excepción de ubicaciones específicas en donde alcanzan hasta  $0.7 \text{ m s}^{-1}$ . Finalmente, en ZE el patrón de circulación presenta variaciones importantes. En su parte más alta próxima a ZM, las velocidades son elevadas, de hasta  $1.5 \text{ ms}^{-1}$ ; sin embargo, aguas abajo en su zona media y exterior, con el incremento de la profundidad y anchura de la ría, la magnitud de las velocidades se reduce a valores de en torno a  $0.1 \text{ ms}^{-1}$  que caracterizan la mayor parte de esta zona. Como resultado, la hidrodinámica de la parte media y exterior de ZM puede estar influenciada en gran medida por la acción de vientos fuertes que no son analizados en el presente estudio.

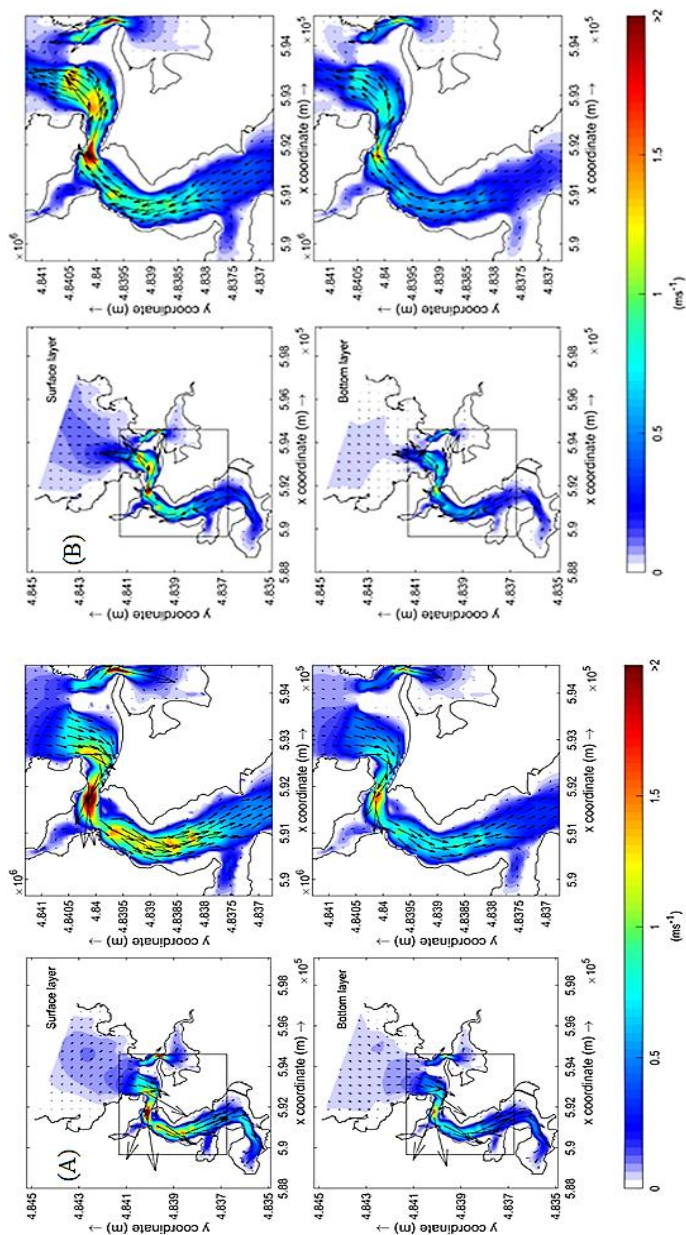


Fig. 2. Circulación instantánea en media marea (A) y vaciante (B) durante mareas vivas medias y descarga de agua dulce de invierno

Sin embargo, la distribución espacial del material sedimentario no depende de la magnitud de la velocidad, sino de las diferencias del vector velocidad durante marea llenante y vaciante, i. e., de la circulación neta o residual. Los resultados obtenidos para la velocidad instantánea muestran una asimetría en la marea, la cual puede ser caracterizada como dominancia de la llenante, esto es, la marea llenante tiene una de mayor intensidad que la vaciante (Iglesias et al., 2012), lo cual es probablemente causado por la distorsión de la onda de marea en su propagación a través de la plataforma continental combinada con la variación espacial compleja de la geometría de esta Ría (Dronkers, 1986). Además, las descargas de agua dulce generan velocidades transitorias reducidas resultado de la reducida descarga de agua dulce. No obstante, puede afectar al flujo medio, desviándolo de la descripción establecida anteriormente como de dominancia de la marea, y consecuentemente modificando la capacidad del transporte de las piritas través de la Ría.

En este contexto, y con el fin de determinar el potencial de las diferentes áreas para transportar pirita, el flujo residual es determinado considerando la acción del componente  $M_2$  de la marea y de descargas medias de invierno (Fig. 3). Los patrones de circulación residual obtenidos difieren en gran medida a través de la Ría, de forma general caracterizada por un flujo de salida bastante homogéneo en la vertical en ZI, ZM y la parte alta de ZE, aunque con velocidades algo más reducidas en las capas de fondo, y un flujo 3D en la parte media y exterior de ZE. Las mayores magnitudes de circulación residual están presentes aproximadamente en las mismas zonas que en el caso de la circulación transitoria, aunque concentradas en una área más limitada que se corresponde con la parte exterior de ZM y la parte alta de ZE, con magnitudes de la velocidad de salida de en torno a  $0.2 \text{ m s}^{-1}$  en la capa superficial, y  $0.15 \text{ m s}^{-1}$  en la capa de fondo, un orden de magnitud menor que el campo de flujo transitorio, en línea con estudios previos en las rías Gallegas (Iglesias & Carballo, 2009). Con la excepción de la parte más alta, ZE presenta velocidades mucho más débiles, de alrededor de  $0.1 \text{ m s}^{-1}$  a través del canal central en su capa superficial, reduciéndose a  $0.02 \text{ m s}^{-1}$  en las capas de fondo, con su patrón general

correspondiente a una circulación estuarina positiva lo que subraya la mayor importancia de las descargas de agua dulce que la marea a la hora de generar una circulación neta en esta área. Finalmente, con respecto a ZI, la magnitud de la velocidad residual es muy débil a través de toda la columna de agua, alrededor de  $0.01 \text{ m s}^{-1}$ , un orden de magnitud menor que en ZM, lo que en parte es debido a la reducida capacidad de la marea para generar corrientes residuales causadas por la configuración geométrica específica de esta área, más ancha que ZM y caracterizada por la presencia de zonas intermareales extensas, y descargas de agua dulce reducidas, las cuales generan un flujo aguas abajo débil restringido al canal central.



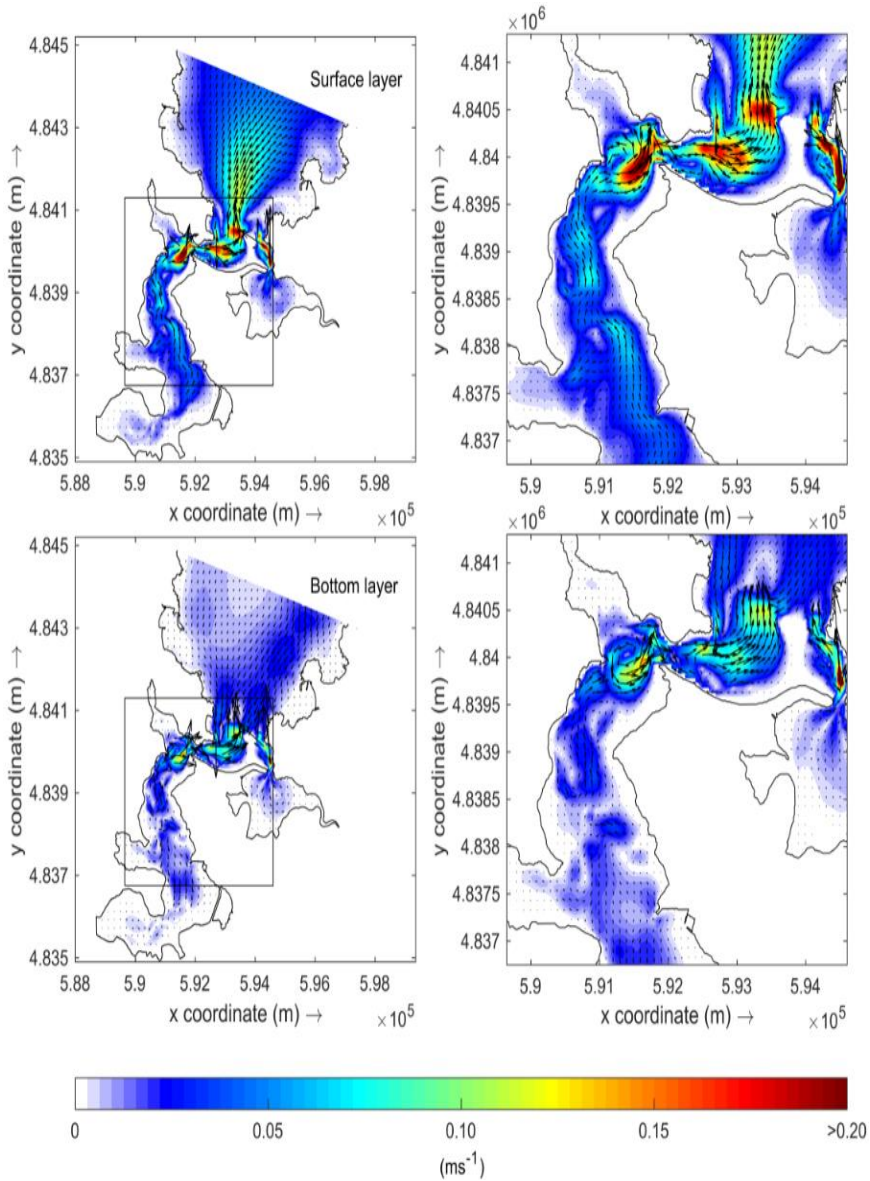


Fig. 3. Circulación residual inducida por la marea M2 y descargas de agua dulce de invierno.

Sin embargo, además de estos patrones generales, existen otros procesos complejos que tienen que ser analizados puesto que pueden afectar al transporte de la pirita en esta ría. En particular, es importante destacar la presencia de un remolino que rota de forma antihoraria en el área con mayor magnitud de circulación residual en la parte exterior de ZM, lo cual en combinación con el patrón previamente descrito de circulación general puede tener un efecto significativo en la distribución y estabilidad de los framboides de pirita.

### 5.3.2 Características generales de sedimentos y suelos

Los sedimentos del canal de la Ría mostraron dominio de la fracción arena en los tres sectores (valores medios: 71 - 93 %, (Tabla 1), observándose un incremento de la fracción arena desde la parte interna a la externa. No obstante, cabe destacar que en la ZI y ZM existe una gran heterogeneidad textural con un rango de variación muy amplio, que comprende localidades en donde el 90% correspondió a la fracción fina (limo y arcilla) y otros puntos en donde más del 95% fue arena. El pH de los sedimentos osciló entre 6.9 a 7.9 y las condiciones redox (Eh) variaron entre condiciones fuertemente reducidas ( $Eh < 100$  mV) a óxicas ( $Eh > 400$  mV) (Tabla 1). Atendiendo a los valores promedio de cada zona, la ZI ( $112 \pm 143$  mV) se caracterizó por un dominio de condiciones anóxicas/subóxicas, mientras que en las zonas ZM ( $314 \pm 137$  mV) y ZE ( $311 \pm 134$  mV) los valores medios del Eh, junto con el pH indican condiciones subóxicas/óxicas (Brookins, 1988). El contenido de COT disminuye desde ZI  $1.75\% \pm 1.28\%$  a  $0.57\% \pm 0.5\%$ , en ZE al igual que el  $S_{total}$  donde la concentración varía de  $0.54\% \pm 0.43\%$  en ZI a  $0.15\% \pm 0.07\%$  en ZE (Tabla 1).

La granulometría de los suelos de las marismas fue más homogénea y fina que la de los sedimentos de la Ría, dominando netamente la fracción limo y la arcilla (89-98%) sobre la arena (en general  $< 10\%$ , Tabla 1). El pH se sitúa en valores próximos a la neutralidad, correspondiendo los valores más bajos a la parte superior del suelo del Juncal (marisma alta; pH: 6.3). El suelo del juncal fue también el suelo que presentó los valores más elevados de Eh (JL6: 459 mV,

reduciéndose en profundidad a valores propios de medios subóxicas (JL7, Eh =150 mV). El resto de los suelos ocupados por *Spartina*, tanto de la marisma alta como baja, y canal corresponden a ambientes anóxicos (Eh medio <100 mV).

El COT fue elevado en todas las muestras superficiales con presencia de vegetación (COT>6%), mientras que en profundidad y en el canal el porcentaje de COT se redujo sustancialmente (COT profundidad > 3%). El sedimento del canal de la marisma fue la muestra que presentó los valores más bajos (CE3, COT: 1.7%; Tabla 1)

Un comportamiento diferente presentó el  $S_{total}$  en los suelos colonizados por *Spartina* el porcentaje de  $S_{total}$  incrementó sustancialmente en profundidad de 0.48% SPE1 a 3.06% SPE2 y de 1.42% en SPM4 a 1.97% en SPM5, valores comparables con (Otero, 2000). Los suelos con Juncal (JL) presentaron valores más bajos y el contenido disminuyó con la profundidad mostraron una disminución del  $S_{total}$  en profundidad de 0.4% en JL6 a 0.16% en JL7. El canal presentó valores elevados de  $S_{total}$  ( $0.85 \pm 0.51\%$ ) en comparación con el contenido de COT.

Tabla 1 Propiedades fisicoquímicas y composición (media ± SD y rango) de las muestras de los suelos de las marismas y sedimentos del canal de la ría de Ortigueira.

Muestras	pH	Eh mV	arena %	limo y arcilla %	COT %	S <sub>total</sub> %
ZI (n = 64)	7.3 ± 0.2	112 ± 143	71 ± 25	29 ± 25	1.75 ± 1.28	0.54 ± 0.43
rango	6.9 a 7.8	- 142 a 398	10 a 98	2 a 90	0.08 a 4.84	0.08 a 1.69
ZM (n = 28)	7.6 ± 0.1	314 ± 137	81 ± 28	19 ± 28	0.92 ± 1.42	0.19 ± 0.19
rango	7.2 a 7.9	- 54 a 462	10 a 93	1.6 a 89	0.10 a 5.39	0.08 a 0.97
ZE (n = 25)	7.4 ± 0.1	311 ± 134	93 ± 10	7 ± 10.8	0.57 ± 0.5	0.15 ± 0.07
rango	7.1 a 7.9	- 19 a 473	51 a 98	1.6 a 48	0.12 a 2.01	0.07 a 0.36
SPE1 (0 - 3 cm) n = 1	6.24	459	1.8	98.2	6.31	0.48
rango**						
SPE2 (15 - 35cm) n = 4	6.57 ± 0.23	35 ± 123	7.1 ± 7.7	92.9 ± 7.7	5.30 ± 1.04	3.06 ± 1.64
rango	6.36 a 6.89	38 a 163	2.2 a 22.4	77.6 a 97.8	4.26 a 6.34	1.37 a 4.97
CE3* (0 - 15cm) n = 10	7.09 ± 0.21	97.85 ± 114.5	10.6 ± 1.8	89.4 ± 1.8	1.63 ± 1.02	0.79 ± 0.52
rango	6.61 a 7.39	- 21 a 213	8.7 a 13.0	87.0 a 91.3	0.6 a 3.17	0.20 a 1.49
SPM4 (0 - 3cm) n = 1	6.8	-39	2.6	97.4	7.31	1.42
rango**						
SPM5 (15 - 45cm) n = 4	6.82 ± 0.07	- 85 ± 6	3.3 ± 0.9	96.7 ± 0.9	4.62 ± 0.29	1.97 ± 0.48
rango	6.76 a 6.92	- 78 a - 92	2.4 a 2.6	97.4 a 97.6	4.34 a 4.88	1.35 a 2.48
JL6 (0 - 3 cm) n = 1	6.3	456	4.3	95.7	9.73	0.4
rango**						
JL7 (15 - 35cm) n = 4	6.34 ± 0.07	159 ± 17	7.4 ± 1.7	92.6 ± 1.7	3.58 ± 1.84	0.16 ± 0.08
rango	6.27 a 6.42	145 a 184	5.0 a 9.1	90.9 a 95.0	1.93 a 6.15	0.11 a 0.28

\*Muestra combinada de todo el perfil.

\*\* Una sola muestra

### 5.3.3 Formas de hierro y DOP

En los sedimentos de la Ría la concentración de Fe-reactivo fue superior al Fe-py en las tres zonas (Tabla 2). La concentración de ambas formas de Fe muestra una disminución desde ZI a ZE. Igualmente se observó un gradiente en el DOP con valores más elevados en la ZI (46.4 %) y los más bajo en la zona ZE (0.7%).

La ZI presentó las concentraciones más elevadas de Fe-reactivo ( $202 \pm 56.1 \mu\text{mol g}^{-1}$ ) y Fe-py ( $71.9 \pm 50 \mu\text{mol g}^{-1}$ ). El valor máximo de Fe-py se obtuvo en las muestras de la cabecera de la ría donde desemboca el río Mera y se forma la marisma. (Fig 2 A, Tabla 2). En la zona ZM los valores de Fe-reactivo ( $137 \pm 70.4 \mu\text{mol g}^{-1}$ ) mientras que el Fe-py ( $11.3 \pm 20.1 \mu\text{mol g}^{-1}$ ) con valores máximos de DOP 19.8 %. En la ZE el contenido de Fe-reactivo ( $74.8 \pm 28.5 \mu\text{mol g}^{-1}$ ) y Fe-py ( $2.4 \pm 2.3 \mu\text{mol g}^{-1}$ ) fue netamente inferior e igualmente el DOP (Tabla 2).

Los suelos de las marismas presentaron concentraciones de Fe-reactivo y Fe-py mucho más elevadas que los sedimentos de la Ría, en consonancia con su textura más fina. Además, la concentración del Fe-py fue para la mayor parte de las muestras superior a la del Fe-reactivo (Fig., 2A, Tabla 2). Los valores más elevados de Fe-py correspondieron a la muestra SPE2 ( $438 \mu\text{mol g}^{-1}$ ), seguida de la SPM5 ( $285 \mu\text{mol g}^{-1}$ ) > SPM4 ( $147.4 \mu\text{mol g}^{-1}$ ) > CE3 ( $74.2 \pm 43.3 \mu\text{mol g}^{-1}$ ) > JL6 ( $2.9 \mu\text{mol g}^{-1}$ ) > JL7 ( $0.3 \mu\text{mol g}^{-1}$ ). En cuanto al DOP, las muestras profundas SPM5, SPE2 y canal CE3, presentaron un DOP extremadamente elevado (DOP >75%), valores intermedios se obtuvieron para SPM4 (DOP=44 %) y muy bajo para el JL7 (DOP=0.1 %) y JL6(DOP=1.1 %).

Tabla 2. Fe reactivo, Fe pirítico(Fe-py) y % DOP

Muestra	Fe-reactivo $\mu\text{ mol g}^{-1}$	Fe-py $\mu\text{ mol g}^{-1}$	DOP %
ZI (n=7)	$202 \pm 56.1$	$71.9 \pm 50$	$23.8 \pm 14.8$
ZM (n=5)	$137 \pm 70.4$	$11.3 \pm 20.1$	$5.6 \pm 8.1$
ZE (n=7)	$74.8 \pm 28.5$	$2.4 \pm 2.3$	$2.6 \pm 1.6$
SPE1( n=1)	432	11.1	2.5
SPE2( n=2)	89	438	78.9
CE3 (n=3)	$42.4 \pm 60.7$	$74.2 \pm 43.4$	$75.3 \pm 20.2$
SPM4 (n=1)	185.6	147.4	44
SPM5 (n=2)	59.3	285	81.6
JL6 (n=1)	273	2.9	1.1
JL7 (n=2)	281	0.3	0.1

El DOP en los sedimentos de la ría presento los valores más elevados en ZI ( $23.8 \pm 14.8$  %), seguido de ZM ( $5.6 \pm 8.1$ %) y ZE ( $2.6 \pm 1.6$ %) (Tabla 2), observándose una correlación significativa con la fracción fina (limo y arcilla) ( $r = 0.670$  ;  $p < 0.05$ ).

En los suelos de las marismas el DOP osciló entre valores muy bajos en la marisma alta con *juncal* (JL6, DOP:1.1%) y muy elevados en la marisma baja y en los suelos de la marisma alta con *Spartina* (SPM5, DOP: 81.6 %, Tabla 2).

### 5.3.4 Morfología de las piritas

Se han observado en el SEM un total de 1036 piritas en las muestras del sedimento de la Ría y de los suelos de las marismas que fueron agrupadas en 5 categorías: 1) framboides individuales, 2) clústers de framboides, 3) cristales aislados , 4) piritas frambooidales relleno de frústulas de diatomeas y 5) tejidos vegetales (Fig. 3A, Tabla 3). La morfología mayoritaria correspondió a piritas framboides individuales (578 observaciones) (Anexo Tabla S1) y microcristales individuales de pirita (219). Fueron también abundantes la presencia de piritas framboides relleno de estructuras orgánicas como las frústulas de diatomeas (68 observaciones), mientras que piritas relleno de tejidos vegetales fueron escasas (11 observaciones).

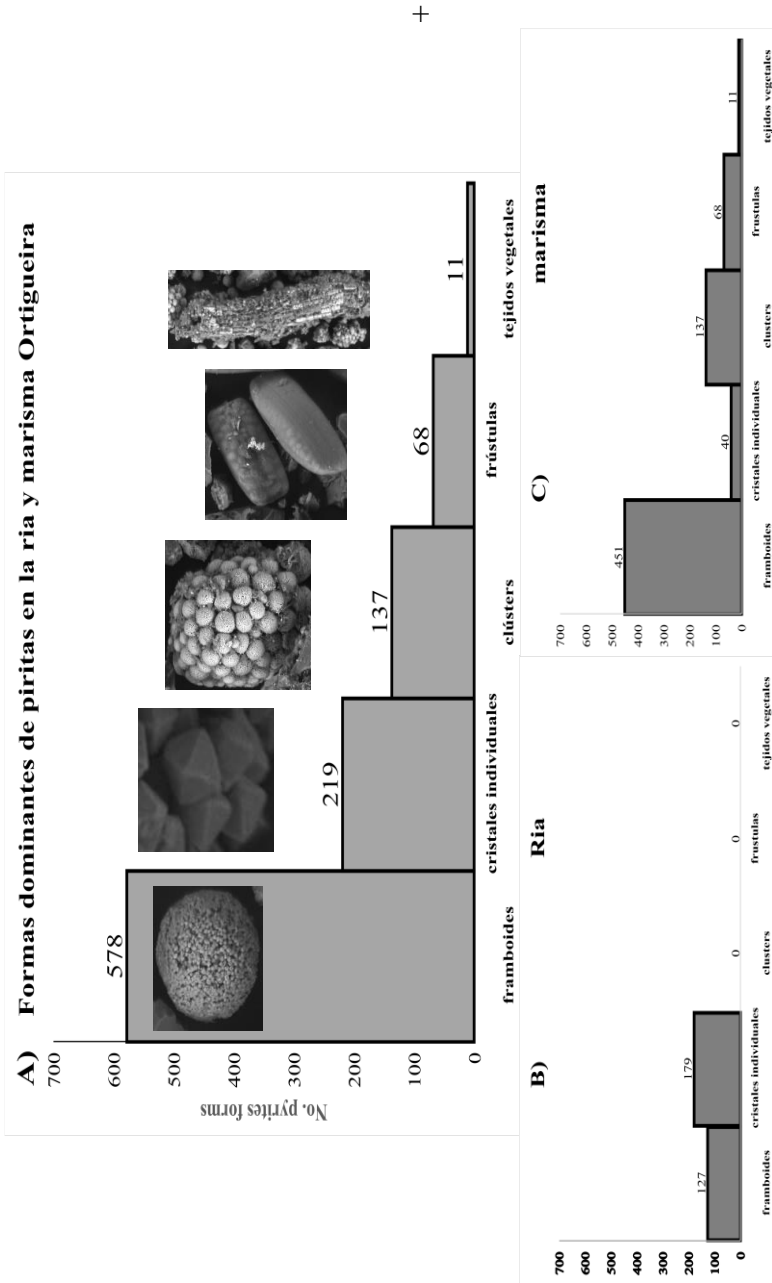


Fig. 3. A) Frecuencia de distribución de la morfología de piritas en las muestras estudiadas, B) distribución de las formas de piritas en los sedimentos de la Ria y C) distribución en los suelos de las marismas

Tabla 3. Distribución de la morfología de piritas en los ambientes marismas y rías, en las diferentes muestras

Ambiente	Muestras	cristales individuales	framboides	clusters	tejidos vegetales	frustulas
Marisma	SPE1 (0-3cm)	0	12	8	0	0
	SPE2 (15-35cm)	0	65	117	11	0
	CE3 (0-15cm)	38	52	2	0	1
	SPM4 (0-3cm)	0	163	1	0	12
	SPM5 (15-45cm)	2	150	9	0	55
	JL6 (0-3cm)	0	7	0	0	0
	JL7 (15-35 cm)	0	2	0	0	0
Ría	ZI	0	112	0	0	0
	ZM	158	15	0	0	0
	ZE	21	0	0	0	0
<b>TOTAL</b>		219	578	137	11	68

Por ambientes, los sedimentos de la Ría presentaron un número netamente inferior de piritas, siendo las piritas framboidales y los microcristales individuales las únicas formas observadas (Fig. 3B, Tabla 3). Los framboides únicamente se observaron en ZI y ZM, mientras que en ZE cabe destacar el escaso número de microcristales de piritas aislados presentes.

Los suelos de marisma presentaron un elevado contenido de piritas, representando el 78% del total de las observaciones, así como una mayor diversidad de tamaños y morfologías (Fig. 3C). Especialmente elevados fue el contenido y morfología de piritas observados en suelos colonizados por *Spartina maritima*: SPE2 (15-35cm), SPM5 (15-45cm) (Tabla 3)

Por otra parte, las piritas observadas en los sedimentos de la Ría fueron framboides esféricos y microcristales de tamaño reducido (Fig. 4). Además, su morfología muestra cristales con caras, aristas y vértices mal definidos, presumiblemente como consecuencia de su degradación (Lin et al., 2016) (Fig. 4). Además, en ZM y ZE se encontraron abundantes microcristales de hábito cúbico, piritóedricos (dodecaédricos) y octaédricos, pero mal definidos (Fig. 4C,D,E).

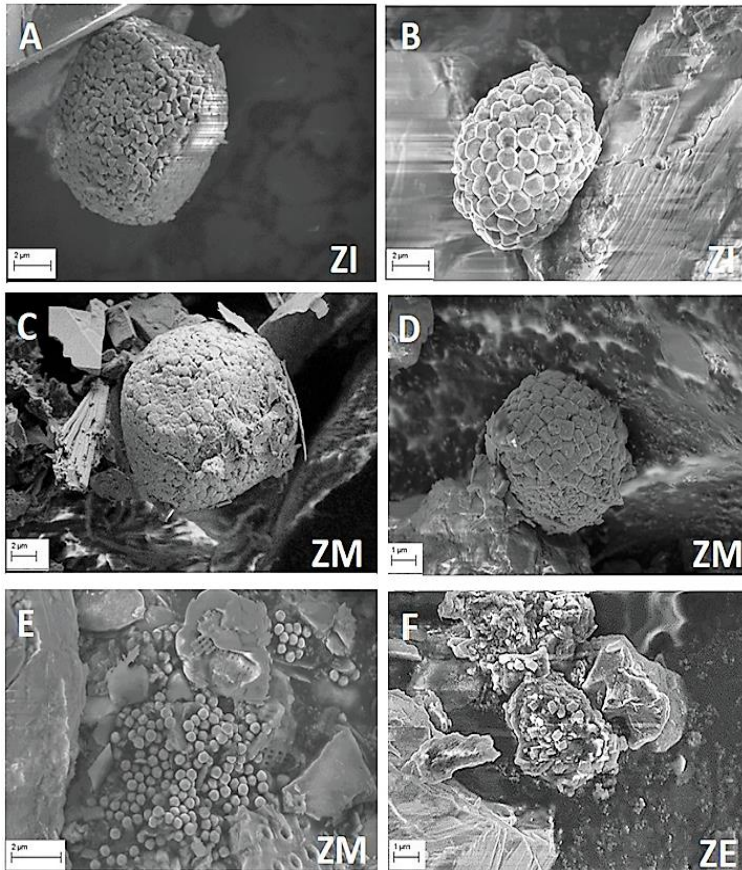


Fig. 4. Microfotografías de piritas en sedimentos de la Ría. Las formas dominantes son framboides esféricos y microcristales aislados con sus caras, aristas y vértices mal definidos, presumiblemente como consecuencia de su oxidación. A y B) framboide individual en ZI formadas por microcristales mal definidos, C y D) framboides esféricos en ZM con microcristales de pirita muy alterados. E) microcristales individuales de hábito piritoédrico en ZM. F) cristales aislados cúbicos en ZE de tamaño y forma heterogénea.

Los suelos de las marismas, además de presentar framboides de mayor tamaño y microcristales con caras y aristas muy bien definidos, presentaron una mayor diversidad de formas. Además de los framboides y cristales de piritas aislados, en los suelos de la marisma fueron frecuentes los poliframboides o clústers formados por la agrupación de varios framboides de piritas, framboides relleno de las frústulas de diatomeas y tejidos vegetales (Fig. 5).

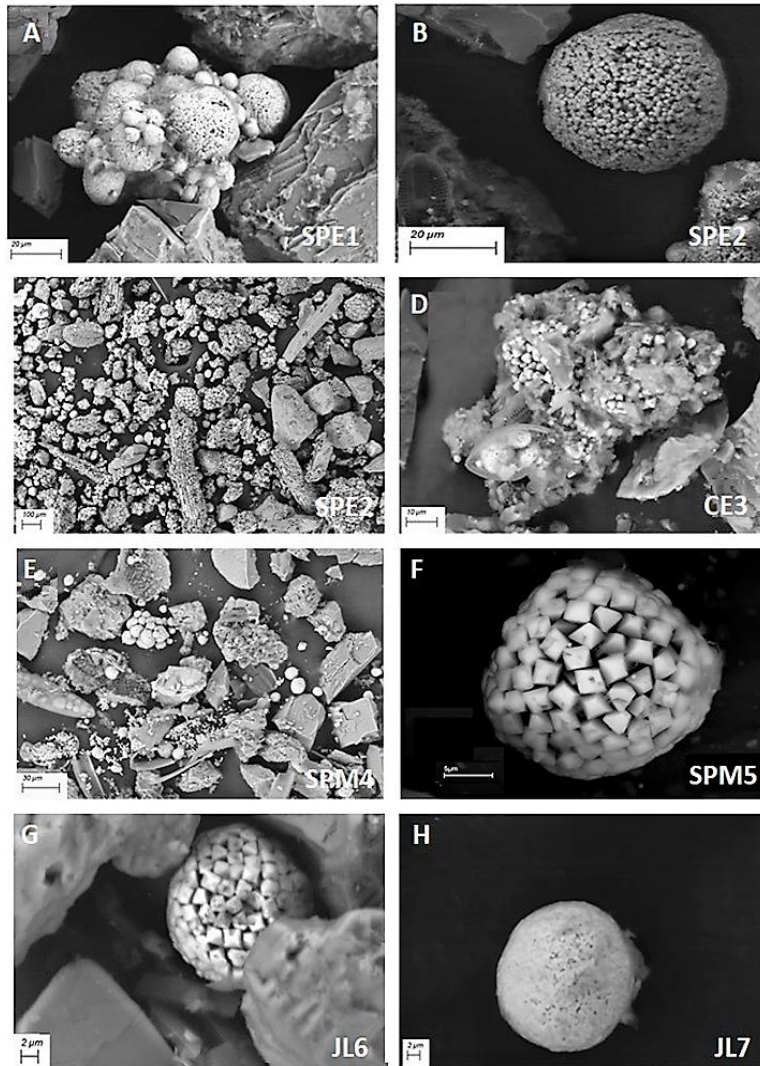


Fig. 5. Microfotografías piratas en suelos de marismas. A) Clústers de pirita en la muestra SPE1 (0-3cm) formado por framboides esféricos de tamaño variado. B) pirita frambooidal de gran tamaño (45  $\mu\text{m}$ ) de la parte superior del suelo SPE1 (0 -3 cm). C) Presencia abundante de piritas de tamaños y morfología muy variadas en SPE2 (15-35cm): framboides individuales, grandes clústers de framboides y framboides relleno de tejidos vegetales. D) Piritas en el sedimento del canal de marisma CE3 con agregados de framboides, microcristales octaédricos, framboides dentro de frústulas de diatomea. E) Piritas en la muestra SPM4 (0-3cm): framboides individuales y clústers formados de framboides esféricos, framboides dentro de frústulas de diatomeas y microcristales individuales con superficies bien definidas. F) Pirita en la muestra SPM5 (15-45cm) con microcristales octaédricos bien definidos. G) Pirita frambooidal individual del suelo de la marisma JL6 (0 - 3 cm). H) Pirita frambooidal en la parte profunda del suelo de *Juncus maritimus* (JL7,15-35cm).

La mayor parte de los framboides observados en los suelos de las marismas están formados por decenas a centenas de microcristales de pirita con un hábito bien definido (Fig. 5F). Sin embargo, en algunos casos, especialmente en la parte superficial de los suelos de *Spartina maritima* o en el juncal los microcristales presentaron claros rasgos de alteración como son las aristas y caras mal definidas o claras evidencias de disolución o corrosión superficial (Fig. 6). Estas alteraciones observadas en las piritas tipo “pitting” (Fig. 6A) o cavidades (Fig. 6D) y otras irregularidades en la superficie de los microcristales pueden ser el resultado de la disolución parcial del microcristal (Lin et al., 2016), y que relacionamos con cambios o alteración en las condiciones redox que experimentan estacionalmente la parte más superficial de los suelos de las marismas. (Otero & Macías, 2002) estos autores determinaron cambios estacionales significativos en las condiciones redox y una pérdida significativa en el contenido de pirita durante el periodo estival (julio) en los suelos de estas mismas marismas colonizados por *Spartina maritima*.

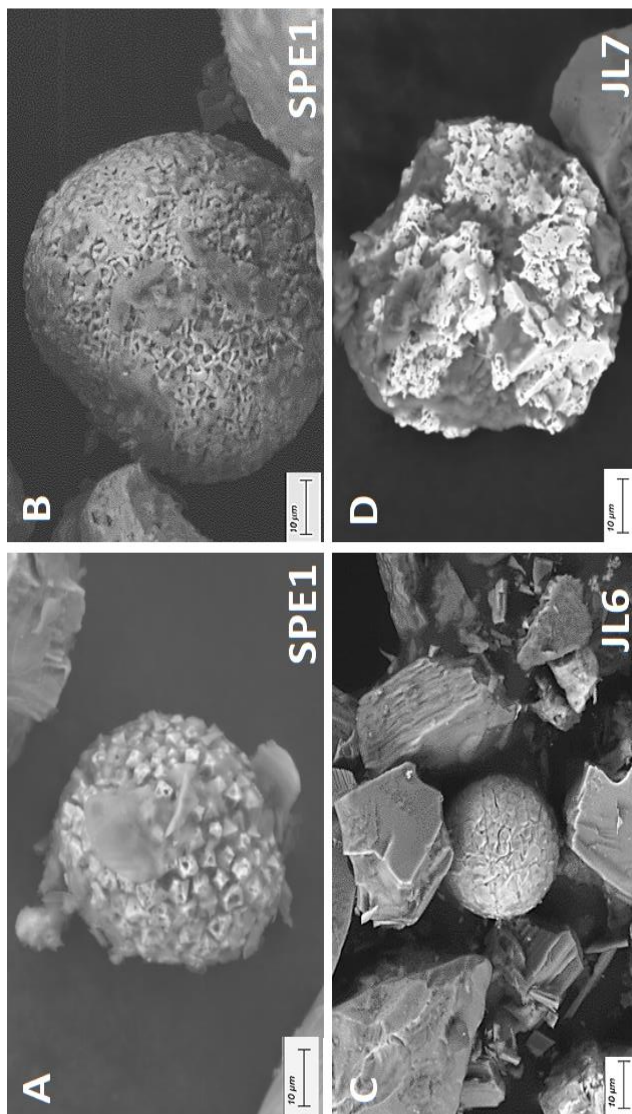


Fig. 6. Piritas framboidales con alteraciones: A) Piritita framboidal con evidencias de pitting en marisma SPE1(0-3 cm). B) Piritita framboidal de gran tamaño (66µm de diámetro) en la parte superficial del suelo de marisma (SPE1 0-3cm), con claras evidencias de corrosión. C) Piritita framboidal aislada en el suelo de marisma colonizada por *Juncus maritimus* y con condiciones redox dominantes óxicas/subóxicas (JL6 0-3cm), el framboides presenta microcristales mal definidos. D) Piritita framboidal con evidencia de cavidades provenientes de la marisma alta JL7 (15 - 35 cm)

### 5.3.5 Distribución de tamaños de piritas framboidales.

El tamaño de los framboides individuales osciló entre (2 a 85  $\mu\text{m}$ ) (Tabla 4). La media geométrica más elevada correspondió a la muestra SPM5 ( $\bar{x}^* = 54.8 \mu\text{m}$ ), seguido de las muestras JL7 ( $\bar{x}^* = 37.7 \mu\text{m}$ ), SPE2 ( $\bar{x}^* = 35.8 \mu\text{m}$ ) y SP1 ( $\bar{x}^* = 21.9 \mu\text{m}$ ). Los sedimentos de la ría y del canal de la marisma (CE3) presentaron tamaños inferiores a las 10  $\mu\text{m}$ .

En resumen y considerando la clasificación de los tamaños de framboides de (Schallreuter, 1984) (pequeños framboides: 1 a 3  $\mu\text{m}$ ; medio: de 3 a 10  $\mu\text{m}$  y grandes de 10 a 100  $\mu\text{m}$ ), de los 578 framboides observados el 44 % fueron framboides de pequeño tamaño (2- 12  $\mu\text{m}$ , Fig. 7A) que corresponden a las muestras ZI, ZM, CE3 y SPM4 (Fig. 7B). Los framboides de gran tamaño (diámetro  $>30 \mu\text{m}$ ) representaron el 34% y los de tamaño intermedio (12- 30 $\mu\text{m}$ ), sólo fueron observados en los suelos de las marismas.



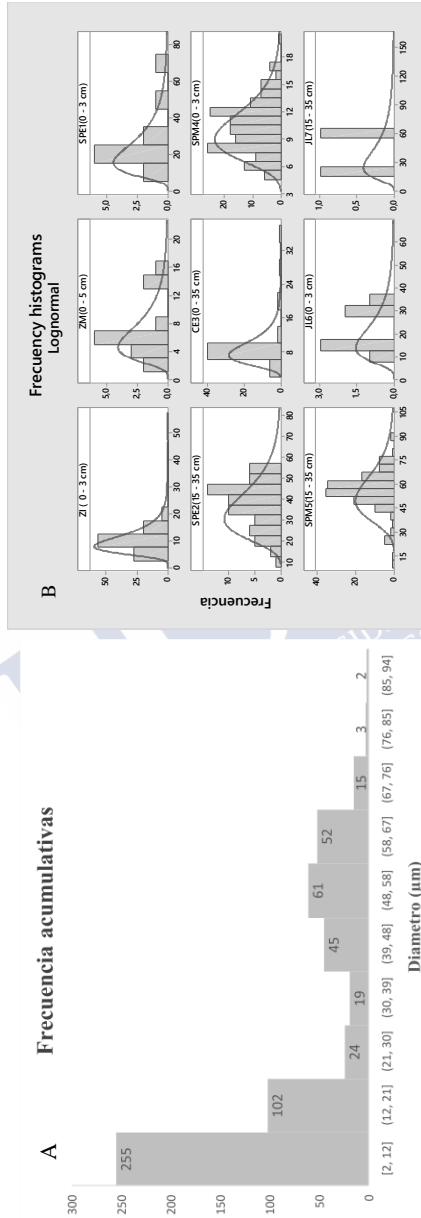
Tabla 4. Diámetros de los framboides en parámetros estadísticos aritméticos y geométricos

Muestras	Prof cm	N	$\bar{x}$	$\sigma$	$\bar{x}^*$	$\sigma^*$	$\omega$	máx.**	min**
			$\mu\text{m}$	$\mu\text{m}$	$\mu\text{m}$	$\mu\text{m}$	$\mu\text{m}$	$\mu\text{m}$	$\mu\text{m}$
SPE1	0 - 3	12	25.7	15.7	21.9	1.8	1.4	71	7
SPE2	15 - 35	65	37.4	11.2	35.8	1.3	1.1	61	21
CE3	0 - 15	52	9.1	5.5	7.8	1.7	1.4	23	3
SPM4	0 - 3	163	10.2	2.9	9.8	1.3	1.1	17	6
SPM5	15 - 45	150	56.1	12.3	54.8	1.2	1	79	38
JL6	0 - 3	7	21.5	10.2	19.4	1.6	1.2	50	8
JL7	15 - 35	2	40.9	17.3	37.7	1.5	1.2	85	17
ZI	0 - 5	112	10.7	6.5	9.1	1.8	1.4	29	3
ZM	0 - 5	15	7.2	4.2	6.3	1.7	1.3	18	2
ZE	0 - 5	n.o	n.o	n.o	n.o	n.o	n.o	n.o	n.o

- N: número de individuos ; (n.o) : no observados ; ( $\bar{x}^*$ ): media geométrica ; ( $\sigma^*$ ) : desviación estándar geométrica; ( $\omega$ ): factor que relaciona las unidades aritméticas para transformar a unidades geométricas (Limpert & Stahe, 2011; Rickard, 2019b)
- (\*\*\*) intervalos de confianza al 95 % =  $\bar{x}^* \pm \sigma^{*2}$

En función de la frecuencia de diámetros de los framboides se puede identificar que los diámetros más pequeños (2 a 12  $\mu\text{m}$ ) se encontraron asociados a estructuras orgánicas como frústulas de diatomeas y tejidos vegetales, mientras que los diámetros entre 12 a 30  $\mu\text{m}$  se encontraron como framboides individuales y diámetros mayores a 30  $\mu\text{m}$  se encuentran formando clústeres y grandes framboides (Fig. 7A).





## 5.4 DISCUSIÓN

### 5.4.1 Morfología y evolución de los framboides

Los framboides son la forma dominante de la pirita en ambientes anóxicos modernos, como son los sedimentos marinos, lacustres y marismas (Wilkin et al., 1996). El tamaño de las piritas framboidales en la mayoría de los medios sedimentarios marinos se sitúan entre 5-10  $\mu\text{m}$  (Wilkin et al., 1996; Roychoudhury et al., 2003; Rickard, 2012). Valores similares fueron observados en los sedimentos de la ría de Ortigueira, pero muy superiores fueron los tamaños de las piritas de los suelos de las marismas, que se situaron dentro de la categoría de grandes framboides (mayoritariamente entre 30-50  $\mu\text{m}$ , Fig. 7B).

Por otra parte, los framboides de la parte más profunda de los suelos de las marismas fueron significativamente más elevados que los de la parte superior ( $p=0.038$ ,  $U=0.000$ ; Fig. 8), existiendo una buena correlación entre la profundidad y el tamaño de las piritas en los suelos de marisma (Fig. 8).

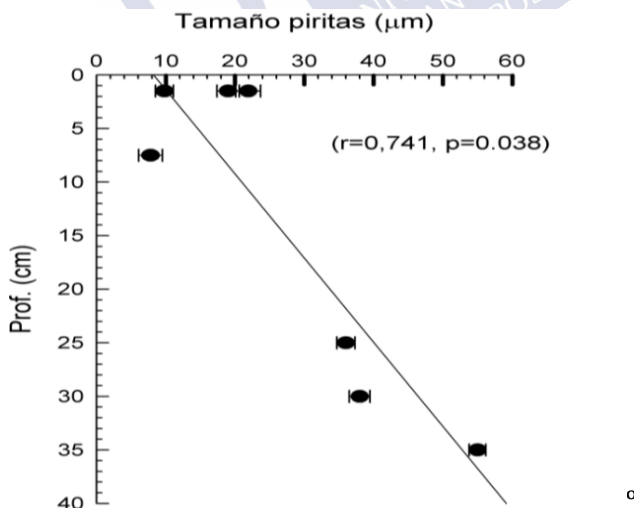


Fig. 8. Relación del tamaño de las piritas framboidales con la profundidad en los suelos de marisma.

Estas observaciones parecen indicar que una vez enterrados el framboide experimenta un crecimiento secundario. Este crecimiento secundario también fue observado en otras marismas (e.g. Great Salt marsh, USA) y en sedimentos marinos (e.g. talud continental de Perú), en donde la correlación positiva del diámetro de los framboides con la profundidad, indica un crecimiento continuo del mismo (Wilkin et al., 1996). El crecimiento en profundidad necesita que los microcristales de pirita sigan en contacto con una solución supersaturada de sus componentes (i.e.  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{S}^{2-x}$ ) (Wilkin et al., 1996; Kozina et al., 2018; Rickard, 2019b). Estas condiciones parecen ocurrir como consecuencia de la intensa bioperturbación observada en los suelos de la marisma (fundamentalmente en la marisma baja) que incorpora en profundidad materia orgánica lábil, Fe reactivo y oxígeno que favorece la formación de polisulfuros que conduce a una rápida formación de las pirita (Hines, 1991; Luther et al., 1982; Otero & Macías, 2002) .

El tiempo de crecimiento de un framboide puede oscilar entre 5 días para tamaños de  $\sim 5 \mu\text{m}$  y alrededor de 2.2 años para grandes framboides de  $\sim 80 \mu\text{m}$  de diámetro (Rickard, 2019a), aunque otros autores consideran que la formación completa de un framboide requiere del orden de 5 años (Wilkin et al., 1996; Schieber & Schimmelmann, 2007). Considerando una tasa de sedimentación de  $1 \text{ cm año}^{-1}$  en la ría de Ortigueira (Lorenzo et al., 2007), los framboides de mayor tamaño observados podrían alcanzar su tamaño en los 5/10 cm superficiales del suelo de la marisma baja, que corresponde a la capa del suelo geoquímicamente más activa, i.e. en la que se concentra la mayor actividad biológica, e.g. densidad de raíces vivas, canales de lombrices y mayor actividad sulfato reductora (Otero & Macías, 2002; Bahr et al., 2005). Estas condiciones son propias de los suelos de la marisma baja y marisma alta con *Spartina* en donde ya fue observada una intensa piritización en relación con otras zonas de la marisma (e.g. bordes de canal, planicie mareal, etc; para más detalle ver Otero (2003).

Las piritas framboidales están constituidas por  $10^2$ - $10^7$  microcristales, habitualmente en torno a  $10^4$ , de un tamaño que oscilan entre  $0.1$  a  $2 \mu\text{m}$  y de morfología variada (cúbica, octaédrica,

dodecaédricos, etc., Rickard (2012). La morfología y tamaño de los microcristales guarda relación con las condiciones de formación. Así, los framboides formados por microcristales pequeños ( $\sim 0.1$  micra) y de hábito mal definido indican una formación rápida y son característicos de framboides formados en columnas de agua euxínicas como las del Mar Muerto (Wilkin et al., 1996). Los framboides formados con cristales euhedrales cúbicos y piritoédricos (dodecaédricos) con caras y vértices bien definidos requieren de un periodo largo de tiempo para su formación, y condiciones de sobresaturación en el agua intersticial como ocurre en sedimentos anóxicos bajo aguas óxicas (Raiswell & Berner, 1985; Wang & Morse, 1996; Wang et al., 2013). En nuestro caso los microcristales mostraron diversidad de hábitos. Las formas octahédricas bien definidas fueron observadas fundamentalmente en las muestras profundas de los suelos de *Spartina* (SPM5, SPE2); (Fig. 5B , 5F), pero la mayor parte de los framboides observados en superficie (SPE1) estuvieron formados por microcristales de pequeño tamaño (Fig. 5A). Estas observaciones indican una rápida formación de los microcristales de pirita, lo que está de acuerdo fundamentalmente con las condiciones biogeoquímicas de la parte superficial de los suelos de la marisma baja (i.e. alta tasa de sulfato reducción, bioperturbación) y un recrecimiento posterior en profundidad.

Una cantidad importante de piritas framboidales se encontraron agrupadas bien en poliframboides. Los poliframboides son estructuras cuyo origen han sido poco estudiadas y su existencia es poco común en otros ambientes sedimentarios antiguos o modernos (Lin et al., 2016). Los clústers estuvieron presentes en la mayor parte de las muestras de la marisma (SPE1, SPE2, SPM4, SPM5). Los poliframboides observados constan de 13-85 framboides, de tamaños en ocasiones similares ( $\sim 15$   $\mu\text{m}$ , Fig. 5C, 5E) y en ocasiones muy heterogéneos (Fig. 5A).

También fueron observadas piritas relleno estructuras biológicas como restos vegetales o frústulas de diatomeas , frecuentemente observadas en sedimentos marinos (Otero & Macías, 2003; Otero et al., 2013; Otero et al., 2014; Kozina et al., 2018). En la

ría de Ortigueira estas observaciones resultaron especialmente abundantes en los suelos de las marismas (Fig. 5C, D, E). La abundancia de macroestructuras piritizadas de tamaños superiores a las 63  $\mu\text{m}$  tiene una especial relevancia geoquímica. Muchos estudios que se llevan a cabo en suelos intermareales o sedimentos costeros (e.g. geoquímico de elementos traza) sólo consideran la fracción <63  $\mu\text{m}$ , descartando la mayor parte de la fracción arena por considerarse no reactiva (Krumgalz et al., 1992; Carral et al., 1995; Stone & Droppo, 1996). No obstante, en medios costeros de Galicia se ha observado que incluso la fracción arena gruesa (>100  $\mu\text{m}$ ) puede ser una fracción geoquímicamente relevante en cuanto al contenido de Fe y metales traza, pudiendo llegar a representar entre 10-45% del contenido total (Otero et al., 2013). En sedimentos sulfídicos la mayor parte del Fe y metales tóxicos (e.g. Cd, Hg, Pb, etc), se encuentran formando parte de la fracción pirítica (Huerta-Díaz & Morse, 1992), la cual es una fracción altamente reactiva que puede ser degradada en un periodo corto de tiempo (días, ver e.g. Morse & Mackenzie (1990); Otero & Macías (2002); Otero, et al, (2006)). La degradación de las piritas implica en medios intermareales su oxidación, que conlleva una acidificación y liberación de metales tóxicos al agua intersticial, pasando a ser altamente biodisponibles (para más detalle ver (Otero, 2000; Otero & Macías, 2003; Otero et al., 2006).

En este sentido, las observaciones al microscopio electrónico mostraron framboides con microcristales claramente degradados (Fig. 6). La destrucción de los microcristales de pirita ocurre bien por redisolución, cuando la pirita se encuentra en condiciones de desaturación, o bien por oxidación al estar sometidas a condiciones redox oxidantes. Ambos procesos parecen ocurrir en la zona de estudio en la muestra profunda JL7, con condiciones redox subóxicas donde Fe-pirítico se encontró asociada a metales (Eh medio > 150 mV; ver también (Otero & Macías, 2003), la sulfato reducción apenas se produce o es irrelevante como indica la baja concentración de Fe pirítico, por lo que los microcristales de pirita pueden redisolverse al estar en condiciones de desaturación (Rickard, 1970; Wang et al., 2012).

Por el contrario, en las muestras superficiales de la marisma con una fuerte alternancia redox estacional la pirita se destruye por oxidación. El hidropereodo que garantiza la inundación y encharcamiento de los suelos de la marisma está sometido a variaciones temporales, como es el ciclo mareal o estacional. Trabajos previos han mostrado una disminución significativa del Fe piritico (i.e. destrucción de pirita) en suelos de marisma durante el verano, cuando el régimen de precipitaciones se reduce sustancialmente (Kostka & Luther, 1995; Otero & Macías, 2002). Las observaciones de las piritas al microscopio electrónico muestran piritas con claros signos de corrosión; no antes vistas con tanta nitidez como muestran las microfotografías (Fig. 6), que están de acuerdo con los cambios en las condiciones redox experimentadas los medios marismenños.

#### 5.4.2 Distribución de piritas framboidales en el sistema marisma-ría

La pirita framboidal fue la textura dominante tanto en suelos como en sedimento (Fig. 3A), por ello se llevó a cabo el cálculo de su número. Para este cálculo se tuvo en cuenta el volumen de cada esfera, la masa correspondiente a ese volumen y la concentración de pirita obtenida a partir de la concentración de Fe-py, asumiendo que todo el Fe-py se encuentra en forma framboidal. Para este cálculo se utilizaron las ecuaciones 6-8, considerando además que el framboide es una esfera sólida, sin espacios intersticiales donde su diámetro corresponde al diámetro geométrico calculado anteriormente (Limpert & Stahe, 2011; Rickard, 2019b):

$$\text{Volumen de las esferas (V)} \quad V = \frac{4}{3} \pi \left( \frac{\bar{x}^*}{2} \right)^3 ; (\text{cm}^3) \quad \text{Ec. (6)}$$

$$\text{Masa de una esfera de pirita } (m_p)m_p = d_p^*V ; (\text{g}) \quad \text{Ec. (7)}$$

$$\text{Nº framboidales } (N_{\text{framboides}}) \quad N_{\text{framboides}} = \frac{Fe-py^*PM_{py}}{m_p}; (\text{framboides g}^{-1}) \quad \text{Ec.(8)}$$

En donde :

$\bar{x}^*$ : diámetro medio geométrico de las piritas de cada zona de la Ría o tipo de marisma,  $\rho$ : densidad de la pirita =  $5.1 \text{ g cm}^3$ ; Fe-py: contenido medio de Fe pirítico por zona,  $PM_{py}$  peso molecular de la pirita =  $120 \text{ g mol}^{-1}$ .

Actualmente existe muy poca información relativa al número y tamaño de piritas framboidales presentes en suelos y sedimentos de marismas y ninguno relativo a los sedimentos de las rías de Galicia, a pesar de su interés en cuanto a su relación con la biodisponibilidad del Fe y metales traza (Morse & Mackenzie, 1990; Huerta-Díaz & Morse, 1992). Rickard (2015; 2019b) destaca la importancia a nivel global de los framboides de pirita como una de las texturas de minerales más abundantes en la Tierra: “*actualmente puede haber hasta unos  $10^{30}$  framboides en la Tierra o alrededor de  $10^9$  veces el número de granos de arena. En la actualidad se están formando a una velocidad de alrededor de  $10^{14}$  por segundo*”. Vallentyne (1963), estudiando los sedimentos de un lago en USA consiguió aislar  $10^5$  framboides por gramo de sedimento seco, que correspondieron a una concentración de 0.2% de pirita. Más recientemente, Wilkin, et al (1996), estudiaron con mayor detalle el tamaño y número de framboides en sedimentos de diversos ambientes marinos (i.e. medios euxínicos y óxico-disódico, sedimentos antiguos, suelos de marismas) observando una cantidad media de  $10^{7.7 \pm 0.5}$  framboides, que corresponde a sedimentos con un contenido de pirita de 42-452  $\mu\text{mol g}^{-1}$  y un diámetro medio de 5  $\mu\text{m}$ .

Nuestros resultados muestran valores similares, oscilando entre 3  $10^2$  piritas, en los suelos de condiciones predominantemente óxicas/subóxicas de la marisma alta ocupada por *Juncus maritimus*, a valores de 7  $10^6$  framboides en los sedimentos de la Ría, canales de marisma y suelos de la marisma alta ocupados por *Spartina maritima*. Estos resultados muestran que los ambientes intensamente piritizados y con un elevado contenido de pirita como son SPM5 (3.40% de pirita) y SPE2 (5.25% pirita) no fueron las muestras con mayor número de framboides (Tabla 5). Esta aparente contradicción reside en el tamaño

de los framboides de cada unidad. Los cálculos han sido realizados considerando el tamaño medio de los framboides de cada unidad ambiental (Tabla 5) y no un tamaño medio general para el conjunto de las muestras. El diámetro medio de las muestras SPM5 y SPE2 fue 4-5 veces el tamaño neto superior de las demás zonas (Tabla 4). Por tanto, cabe concluir que el número de framboides no parece un parámetro adecuado para relacionar con las condiciones redox del medio ni con la intensidad de piritización en medios costeros.



Tabla 5. Concentración de Fe pirítico (Fe-py), tamaño y número de framboides en el sistema marisma-ría

	ZI	ZM	ZE	SPE1	SPE2	CE3	SPM4	SPM5	JL6	JL7
Fe-py ( $\mu$ mol $g^{-1}$ )	71.9	11.3	2	11.1	438	74.2	147	285	2.9	0.3
% piritita	0.81	0.13	0.02	0.13	5.25	0.89	1.76	3.4	0.03	0.003
$\bar{x}^*$ ( $\mu$ m)	9.1	6.3	nd	21.9	35.8	7.8	9.8	54.8	19.4	37.7
$m_p$ (g)	2.00E-09	7.00E-10	nd	3.00E-08	1.00E-07	1.00E-09	3.00E-09	4.00E-07	2.00E-08	1.00E-07
N framboides (framboides $g^{-1}$ )	4.00E+06	2.00E+06	nd	5.00E+04	4.00E+05	7.00E+06	7.00E+06	8.00E+04	2.00E+04	3.00E+02

### **5.4.3 Los sistemas marismños como fuente de piritas de la Ría**

Los suelos de las marismas de la ría de Ortigueira presentaron una amplia variación en cuanto a la concentración de Fe pirítico ( $0.3 \pm 0.2$  a  $438 \pm 297 \mu\text{mol g}^{-1}$ ) y DOP ( $0.1 \pm 0.04 \%$  a  $81.6 \pm 7.1 \%$ ), en consonancia con la variabilidad de las condiciones redox que exhiben (Otero & Macías, 2003). La marisma baja, presentó elevados contenidos de Fe pirítico, muy superior incluso al observado en ambientes marinos anóxicos o euxínicos (Tabla 6) y significativamente más elevados que los sedimentos de la ría de Ortigueira en su conjunto ( $p < 0.005$ ;  $U = 44.00$ ; Tabla 5).



Tabla 6. Contenido de formas de Fe (%; media±sd; entre paréntesis se indica la mediana) para muestras de suelos y sedimentos de la ría de Ortigueira en comparación con otros ambientes marinos (Raiswell & Canfield, 1998; Anderson & Raiswell, 2004; Otero et al., 2009; Ramirez-Pérez, et al., 2020)

	Suelos marisma baja ría Ortigueira (n=6)	Suelos marisma alta Ría de Ortigueira (n=6)	Sedimentos ría de Ortigueira (n=19)	Sedimentos superf. ría de Vigo surface (n=24)	Margen continental margin (n=46)	Fondos oceánicos (n= 56)	Dysóxico (n=26)	Euxínico, Black sea (n=45)
Reactive-Fe	0.69±0.89 (0.5)	1.06±0.65 (1.12)	0.77±0.42 (0.60)	1.10±0.40	0.73±0.34	0.66±0.32	0.36±0.34	0.16±0.11
Pyrite-Fe	1.04±1.34 (0.52)	0.67±0.83 (0.42)	0.17±0.25 (0.21)	0.61±0.1	0.09±0.40	0.06±0.10	0.57±0.32	1.15±0.39

Estos resultados apoyan la idea de que las marismas costeras actúan como auténticos reactores biogeoquímicos (Anschutz et al., 2009; Palomo et al., 2013) que, entre otros procesos, conduce a una intensa piritización del suelo y sedimentos que afecta especialmente al Fe (Otero & Macías, 2002; Otero & Macías, 2003) pero también a otros elementos traza (Cu, Hg, Pb) (Huerta-Díaz & Morse, 1992; Otero & Macías, 2003; Otero et al., 2014) .

Los medios intermareales presentan condiciones geoquímicas que propician una rápida síntesis de la pirita; por ello, la pirita es considerada como uno de los minerales autigénicos más abundante en suelos de marismas y sedimentos modernos (Howarth & Teal, 1979; Howarth, 1984; Otero et al., 2009; Rickard, 2019a). El encharcamiento permanente o prolongado y el elevado contenido en materia orgánica conduce a un rápido agotamiento del oxígeno. Bajo estas circunstancias, son los oxihidroxidos de Fe y fundamentalmente el sulfato marino, los principales oxidantes del C orgánico, generando los precursores esenciales de la pirita ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ) (Howarth & Teal, 1979; Howarth, 1984; Luther et al., 1982). Sin embargo, a diferencia de los medios euxínicos o fondo oceánicos, en los ambientes intermareales la intensa bioperturbación a la que están sometidos, permite la oxidación parcial del  $\text{H}_2\text{S}$  y formación de polisulfuros a partir de los cuales se produce una rápida precipitación de la pirita (horas, días, reacciones 1-5), frente a otras vías en donde la precipitación puede necesitar de un periodo más prolongado de tiempo (años) como ocurre en los fondos oceánico (Berner, 1970; Howarth & Teal, 1979; Luther et al., 1982).

Estudios previos ya mostraron que los suelos de las marismas presentan concentraciones elevadas de pirita, especialmente en las zonas ocupadas por especies del género *Spartina* (Howarth & Teal, 1979; Kostka & Luther III, 1994; Otero & Macías, 2002; Otero & Macías, 2002). En nuestro caso, la concentración de pirita fue especialmente elevada en los suelos sobre los que se desarrolla la *Spartina maritima* (Tabla 6), en ambos tipos de marisma: baja y alta. *Spartina maritima* es una especie pionera capaz de colonizar los sedimentos de la marisma baja, caracterizados por presentar una

elevada concentración de  $\text{H}_2\text{S}$ , que resulta tóxica para la mayoría de las especies que crecen en la marisma (Sánchez et al., 1997; Otero, 2000). En la marisma alta la *Spartina maritima* aparece asociado a depresiones o cubetas mal drenadas que permanecen inundadas permanentemente, incluso en marea baja, y que en cierta medida reproduce las condiciones geoquímicas presentes en la marisma baja (Sánchez et al., 1998; Otero & Macías, 2002; Otero & Macías, 2003).

Las especies del género *Spartina* son capaz de inyectar oxígeno en el suelo a través de su sistema radicular creando microambientes óxicos, caracterizados por la precipitación de oxihidróxidos de Fe de baja cristalinidad (e.g. lepidocrocita). Sin embargo, al mismo tiempo también segrega por las raíces diversos compuestos orgánicos lábiles como azúcares o ácidos orgánicos de bajo peso molecular que sirven de sustrato a las bacterias sulfato reductoras (SRB) (Mendelssohn Irving & Kuhn, 2003; Hines, 1991; Otero, 2000), de manera que las tasas de reducción del sulfato más elevadas corresponden a la zona rizosférica (Bahr et al., 2005). Este comportamiento le confiere a los suelos sobre los que se ha asentado una alternancia redox que permite la oxidación del  $\text{H}_2\text{S}$  disuelto a especies de azufre cero valente ( $\text{S}^0$ ) y formar polisulfuros que permite la precipitación directa de la pirita desde el agua intersticial, sin intermediarios de acuerdo con la reacción 5 (Rickard, 1975; Howarth & Teal, 1979).

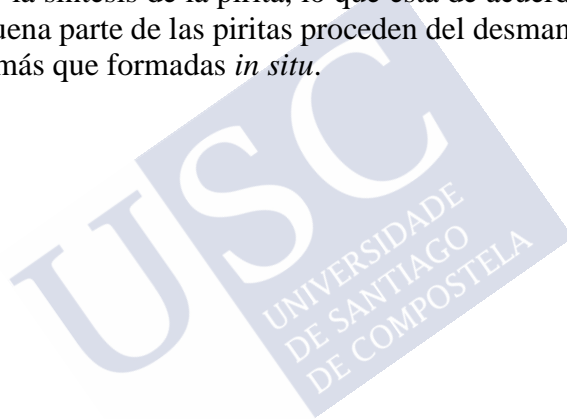
Finalmente, los suelos de la marisma alta colonizados por *Jucus maritimus* presentaron también una alta concentración de contenido de C orgánico (9.73 %) y de Fe-reactivo ( $281 \mu\text{mol g}^{-1}$ ) pero una reducida concentración de Fe pirítico ( $0.3 \pm 0.2 \mu\text{mol g}^{-1}$ ). Si consideramos que el juncal ocupa la mayor parte de la marisma alta (Sánchez, 1995), nuestros resultados indican que la terrestrificación progresiva de los sistemas marismesños conduce a una pérdida en la capacidad de formación de pirita. No obstante, en el escenario actual de incremento del nivel del mar cabe especular que esta dinámica puede ser invertida.

#### 5.4.4 Movilización de framboidales en el sistema marisma -ría

Al contrario de los que ocurre en los suelos de la marisma baja, el contenido de pirita en los sedimentos superficiales de la ría de Ortigueira fue extremadamente bajo (Fe-py:  $0.16 \pm 0.26\%$ ;  $\sim 30 \mu\text{mol g}^{-1}$ ; Tabla 5), del orden de 6 veces inferior al observado en la marisma baja. Igualmente, también fue netamente inferior al contenido de Fe piritico de los sedimentos costeros (Tabla 6; ver también (Raiswell & Canfield, 1998; Rickard, 2012).

El bajo contenido de pirita de la ZM y ZE fue similar al observado en sedimentos del margen continental ( $0.09 \pm 0.40\%$ ) y zonas oceánicas profundas ( $0.06 \pm 0.10\%$ ) (Tabla 6), ambientes en general pobres en materia orgánica y de bajo grado de piritización (Berner, 1970). Sin embargo, la zona interna de la ría presentó valores de pirita netamente superiores ( $0.40 \pm 0.28\%$ ;  $71.9 \pm 50 \mu\text{mol g}^{-1}$ ) e incluso similares a los de las otras rías de Galicia que reciben elevados aportes de materia orgánica como la ría de Vigo (Tabla 6). Las condiciones redox en ZI oscilaron entre subóxicas y anóxicas, lo cual puede favorecer la síntesis de la pirita. La observación de framboides al SEM así parece evidenciarlo (Fig. 4). No obstante, hay que destacar que la mayoría de ellos mostraron claros signos de alteración como caras, aristas y vértices mal definidos o presencia de cavidades que se relaciona con evidencias de disolución o corrosión (Rickard, 2012) (Fig. 4A,B) lo que indica que las piritas están o al menos han estado sometidas a condiciones de inestabilidad. Este aspecto nos lleva a plantear la hipótesis de un origen alóctono de las piritas framboidales en los sedimentos superficiales de la ría de Ortigueira. En este sentido, (Otero et al., 2014) obtienen un contenido de pirita anormalmente elevado en el sedimento arenoso de un canal de manglar, observando además que algunas de las piritas observadas se encontraban en el interior de tejidos vegetales. Los autores concluyen que parte de las piritas presentes en el canal fueron formados en los suelos del manglar adyacentes y posteriormente exportadas por la acción de la marea hacia el canal.

Algo similar ocurre entre la marisma y los sedimentos de la ZI y ZM de la ría. Además de la información derivada de la corrosión observada en las piritas framboidales en ZI y ZM, también apoyan esta idea los resultados de las correlaciones entre COT/S pirítico (Fig. 9). Sistemáticamente los sedimentos oceánicos muestran una correlación positiva entre ambas variables (Berner, 1970), que indica que la biodisponibilidad de materia orgánica es la principal limitación para la síntesis de la pirita (Berner, 1970). Sin embargo, en la ZI y en la ZM, a pesar del elevado contenido de COT (Tabla 1), no se ha observado una correlación significativa entre ambas variables (Fig. 9). Estos resultados parecen indicar un desacoplamiento entre la mineralización del C orgánico y la síntesis de la pirita, lo que está de acuerdo con la idea de que una buena parte de las piritas proceden del desmantelamiento de la marisma, más que formadas *in situ*.



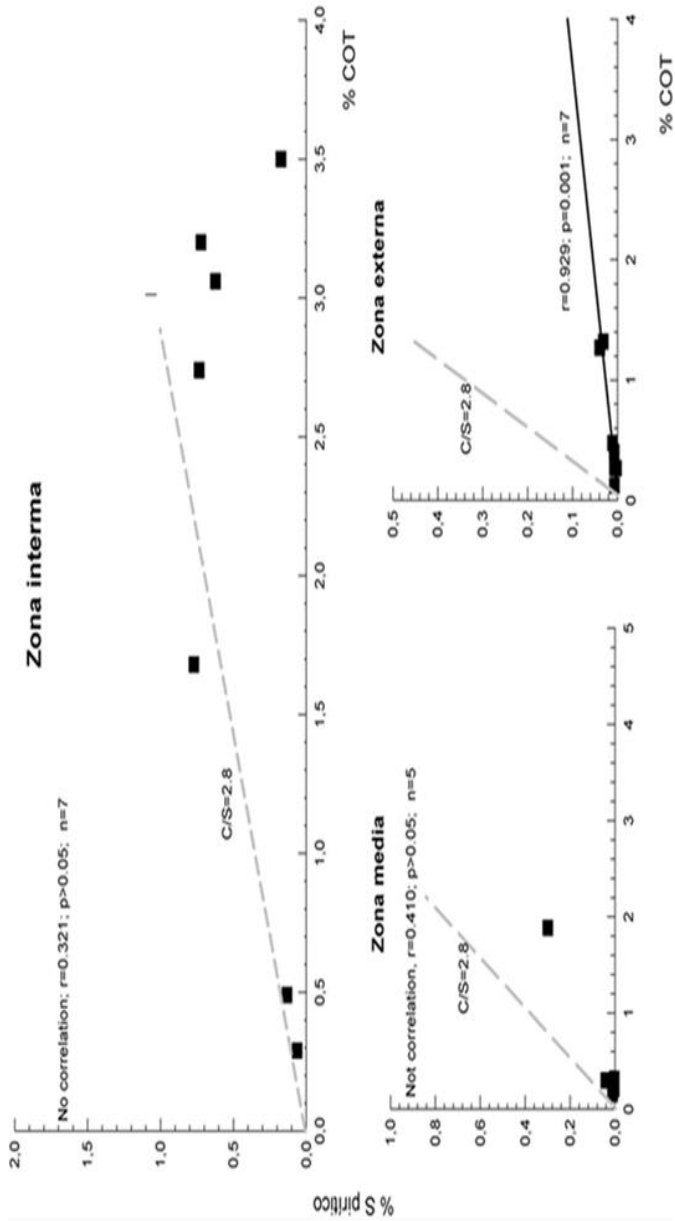


Fig. 9. Relación entre el carbono orgánico y S pirítico. La línea discontinua gris indica la relación C orgánico vs S pirítico establecida para los sedimentos oceánicos ( $C/S=2.8$ ), mientras que la línea negra indica la correlación entre COT y el S pirítico, sólo cuando ésta fue significativa

Como se comentó anteriormente los suelos de la marisma baja están sometidos a una intensa influencia mareal y presentan un elevado grado de piritización. Igualmente, la parte inferior de los canales de la marisma alta también puede presentar una elevada grado de piritización (Lambais et al., 2008). Ambos ambientes , canales y marisma baja, muestran claros signos de erosión como consecuencia del incremento del nivel de mar (2-3 mm/año para costa Atlántica (Climate Change Post, 2020)El desmoronamiento de los bordes asociado al movimiento mareal permite el transporte de los suelos erosionados de las marismas hacia la Ría a través de la densa red de canales de drenaje de la marisma. El transporte es llevado a cabo por las aguas del reflujo mareal en condiciones de inestabilidad para la pirita (aguas de marea óxicas y alcalinas) (Morse, 1991) como muestran las microfotografías (Fig. 6). La importancia de este proceso debe ser especialmente relevante en la ZI y ZM, por ser la zona de la ría en mayor contacto con zonas de marisma (e.g. marisma de Mera, Esteiro, Fig. 1).

La ZE mostró una situación diferente, la correlación entre ambas variables fue significativa pero la recta se ubica muy por debajo de la relación  $C/S=2.8$  propia de los sedimentos oceánico, indicando un bajo grado de piritización (o sulfidización) del sedimento. Estos resultados están de acuerdo con las condiciones óxicas dominantes (ZE,  $E_h = 314 \pm 134$  mV) el bajo contenido en materia orgánica (ZE,  $COT= 0.57 \pm 0,5\%$ ) en los sedimentos de esta zona de la Ría. Bajo estas condiciones la actividad sulfato-reductora debe ser muy baja y asociada a microsistemas enriquecidos en materia orgánica lábil de manera que la supersaturación necesaria para a la precipitación de pirita debe ser baja lo que permite únicamente la formación de microcristales aislados de pirita, pero no la nucleación y formación de piritas framboidales. La formación de piritas framboidales requiere de valores de supersaturación 11 órdenes superiores al valor del equilibrio (Richard, 2012); por ello, en la ZE únicamente fueron observados cristales de piritas aislados.

Adicionalmente, el estudio hidrológico muestra que la ZI de la ría actúa como sumidero de piritas. Las mayores cantidades de pirita en

ZI respecto al resto de la Ría, también pueden estar relacionado con las bajas velocidades de las corrientes que dificultan su transporte hacia la ZM, sobre todo de los framboides de mayor tamaño. Además, el estrangulamiento de la ría en el límite entre la ZM y ZE (Fig. 3) favorece la formación de un remolino. Este remolino puede actuar como un tapón que reduce la salida del sedimento desde la ZM hacia la ZE.

## 5.5 CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos en este capítulo podemos extraer las siguientes conclusiones:

1. En su conjunto, la concentración de pirita en los sedimentos superficiales de la ría de Ortigueira fue baja, tanto en relación con los sedimentos de los fondos oceánicos como en relación a los suelos de la marisma, especialmente de los suelos de la marisma baja.

2. Los sedimentos de la ZI y ZM de la Ría exhiben una sobrepiritización; i.e. un exceso de pirita en relación a su contenido en materia orgánica, ya que una parte sustancial de la pirita presente de los sedimentos de la Ría procede de los suelos de las marismas.

3. Los hábitos de la pirita dominantes fue el octaédrico y el dodecaédrico. El hábito cúbico fue minoritario.

4. La pirita framboidal fue la textura dominante tanto en los sedimentos de la Ría como en los suelos de las marismas, excepto en la zona externa de la Ría en donde únicamente fueron observadas microcristales aislados de pirita.

5. El número de piritas framboidales por gramo de sedimentos fue mayor en los sedimentos de la Ría que en los suelos de las marismas, oscilando entre  $2 \cdot 10^6$  -  $4 \cdot 10^6$  en los sedimentos y  $3 \cdot 10^2$  -  $7 \cdot 10^6$  los suelos de las marismas, lo que indica que el número de framboides no es un buen indicador del grado de piritización del sustrato.

6. La zona interna de la Ría actúa como sumidero de piritas procedentes de la erosión de la marisma. La baja energía de las corrientes que dominan la parte interna de la ría, unido a la presencia de un remolino en el paso de la zona media a la zona externa, limitan la exportación de piritas framboidales hacia la parte externa de la Ría.



## BIBLIOGRAFÍA

- Aller, R. (1980). Diagenetic Processes Near the Sediment-Water Interface of Long Island Sound. II. Fe and Mn. *Advances in Geophysics*, 22, 351- 415. doi:10.1016/S0065-2687(08)60068-0
- Anderson, T., & Raiswell, R. (2004). Sources and mechanisms for the enrichment of highly reactive iron in euxinic Black Sea sediments. *American Journal of Science*, 304(3), 203 - 233.
- Anschutz, P., Smith, T., M. A., Deborde, J., Bujan, S. ., Poirier, D., & Lecroart, P. .. (2009). Tidal sands as biogeochemical reactors Estuarine, Coastal and Shelf. *Science*, 84, 84 - 90.
- Bahr, M., Crump, B., Klepac-Ceraj, V., Teske, A., Sogin, M., & Hobbie, J. (2005). Molecular characterization of sulfate-reducing bacteria in a New England salt marsh. *Environment Microbiol*, 7(8), 1175 - 1185. doi:10.1111/j.1462-2920.2005.00796.x
- Berner, R. (1967). Thermodynamic stability of sedimentary iron sulfides. *Amer. J. Sci.* 265, 265, 773-785. doi:10.2475/ajs.265.9.773
- Berner, R. (1970). Sedimentary pyrite formation. *American Journal of Science* 268, 261, 1-23. doi:10.2475/ajs.268.1.1
- Bertness, M., Jeffere, R., & Moller, L. (2005). Saltmarsh erosion and restoration in south esth England. *Journal of Aplied Ecology*, 844 - 851. doi:10.1111/j.1365-2664.2005.01080.x
- Brookins, D. G. (1988). *Eh-pH Diagrams for Geochemistry*. Albuquerque, Estados Unidos : Springer. doi:10.1007/978-3-642-73093-1
- Canfield, D., Rainswell, R., & Bottrell, S. (1992). The reactivity of sedimentary iron minerals toward sulfide. *American Journal of Science*, 292, 659-683. doi:10.2475/ajs.292.9.659

- Carral, E., Puente, X., Villares, R., & Caballeira, A. (1995). background heavy metals levels in estuarine sediments and organisms in Galicia (NW Spain) as determined by modal analysis. *Science of the total Environment*, 172(2-3), 175-188. doi:10.1016/0048-9697(95)04788-3
- Climate Change Post. (2020). Sea level rise in Spain. Recuperado el 2020, de <https://www.climatechangepost.com/spain/coastal-floods/>
- Dronkers, J. (1986). Tidal asymmetry and estuarine morphology. *Netherlands Journal of Sea Research* , Volume 20(2-3), 117-131. doi:10.1016/0077-7579(86)90036-0
- Filgueiras, A., & Prego, R. (2007). Biogeochemical Fluxes of Iron from rainwater, rivers and sewage to a Galician Ria (NW Iberian Peninsula). Natural versus anthropogenic contributions. *Biogeochemistry*, 86, 319 -329. doi:10.1007/s10533-007-9163-6
- Gee, G., & Bauder, J. (1986). Particle-size analysis. (A. Klute, Ed.) doi:10.2136/sssabookser5.1.2ed.c15
- Giblin, A. E., & Howarth, R. W. (1984, Enero). Porewater evidence for a dynamic sedimentary iron cycle in salt marshes. *Limnol. Oceanogr.*, 29(1), 47-66. doi:10.4319/lo.1984.29.1.0047
- Hines, M. (1991). The role of certain infauna and vascular plants in the mediation of redox reactions in marine sediments. *Developments in Geochemistry*, 6, 275-286. doi:10.1016/b978-444-88900-3.50031-x
- Howarth, R. (1984). The ecological significance of sulfur in the energy dynamics of salt marsh and coastal marine sediments. *Biogeochemistry* 1, 5-27.

- Howarth, R., & Teal, J. (1979). Sulfate reduction in a New England salt marsh. *Limnol. Oceanogr.*, 24(6), 999-1013. doi:10.4319/lo.1979.24.6.0999
- Huerta-Díaz, M., & Morse, J. (1990). A quantitative method for determination of trace metals in anoxic marine sediments. *Mar Chem* 29, 119-144.
- Huerta-Díaz, M., & Morse, J. (1992). Piritization of trace metals in anoxic marine sediments. *Geochim Cosmochim Acta* 56, 2681-2702. doi:10.1016/0016-7037(92)90353-K
- Iglesias, G., & Carballo. (2009). Seasonality of the circulation in the Ria de Muros (NW Spain). *Journal of Marine Systems* , 78(1), 94-108. doi:10.1016/j.jmarsys.2009.04.002
- Iglesias, G., Sánchez, M., Carballo, R., & Fernández, H. (2012). The TSE index - a new tool for selecting tidal stream sites in depth-limited regions. *Renew Energy*, 48, 350-357. doi:10.1016/j.renene.2012.05.012
- Kostka, J., & Luther III, G. (1994). Partitioning and speciation of solid phase iron in saltmarsh sediments. *Geochimica et Cosmochimica* , 58(7), 1701-1710. doi:10.1016/0016-7037(94)90531-2
- Kostka, J., & Luther, G. (24 de febrero de 1995). Seasonal cycling of Fe in saltmarsh sediments. *Biogeochemistry*, 29, 159-181. doi:10.1007/BF00000230
- Kozina, N., Reykhard, L., Dara, O., & Gordeev, V. (2018). Framboidal pyrite formation in the bottom sediments of the South Caspian Basin under conditions of hydrogen sulfide contamination. *Russian Journal of Earth Sciences*, 18(ES6003), 1-10. doi:10.2205/2018ES000639
- Krumgalz, B., Fainshtein, G., & Cohen, A. (1992). Grain size effect on anthropogenic trace metal and organic matter distribution in

- marine sediments. *Science of the total Environment*, 116(1-2), 15- 30. doi:10.1016/0048-9697(92)90362-V
- Lambais, M., Otero, X., & Cury, J. (2008). Bacterial communities and biogeochemical transformations of iron and sulfur in a high saltmarsh soil profile. *Soil Biology and Biochemistry*, 40(11), 2854- 2864. doi:10.1016/j.soilbio.2008.08.014.
- Lan, Y., & Butler, E. C. (2014). Monitoring the transformation of mackinawite to greigite and pyrite on polymer supports. *Applied Geochemistry* 50, 1-6. doi:10.1016/j.apgeochem.2014.07.020
- Limpert, E., & Stahe, W. A. (2011). Problems with Using the Normal Distribution – and Ways to Improve Quality and Efficiency of Data Analysis. *Plos one*, 6. doi:10.1371/journal.pone.0021403
- Lin, Q., Wang, J., Algeo, T., Sun, F., & Lin, R. (2016). Enhanced framboidal pyrite formation related to anaerobic oxidation of methane in the sulfate-methane transition zone of the northern South China Sea. *Marine Geology* 379, 100-108. doi:10.1016/j.margeo.2016.05.016
- Lorenzo, F., Alonso, A., Pellicer, M. J., Pagés, J. L., & Pérez-Arlucea, M. (2007). Historical analysis of heavy metal pollution in three estuaries on the North coast of Galicia (NW Spain). *Environmental Geology*, 52, 789-802. doi:10.1007/s00254-006-0516-6
- Luther III, G. W. (1991). Pyrite synthesis via polysulfide compounds. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55(10), 2839-2849. doi:10.1016/0016-7037(91)90449-F
- Luther, G., Giblin, A., Howarth, T., & Ryans, R. (1982). Pyrite and oxidized iron mineral phases formed from pyrite oxidation. *Geochimica et Cosmochimica*, 46(12), 2665 -2669. doi:10.1016/0016-7037(82)90385-4

- Margalef, R. (1952). *Materiales para la hidrología de isla de Menorca* (Vol. XI). Publicaciones del Instituto de Biología aplicada.
- Mendelssohn Irving, A., & Kuhn, N. L. (2003). Sediment subsidy: effects on soil–plant responses in a rapidly submerging coastal salt marsh. *Ecological Engineering*, 21(2), 115 -128. doi:10.1016/j.ecoleng.2003.09.006
- Morse, J. (1991). Oxidation kinetics of sedimentary pyrite in seawater. *Gvochimica B Cosmochimica Acta* Vol. 55, 3665-3667. doi:10.1016/0016-7037(91)90064-C
- Morse, J. W., & Mackenzie, F. .. (1990). *Geochemistry of Sedimentary Carbonates* (Vol. 48). Elsevier Science.
- Odum, H., & Odum, E. (1981). *Hombre y Naturaleza : Bases Energéticas*. Barcelona : Omega.
- Oenema, O. (1990). Pyrite accumulation in salt marshes in the Eastern Scheldt, Southwest Netherlands. *Biogeochemistry*, 9, 75 - 98. doi:10.1007/BF00002718
- Otero, X. L. (2000). *Biogeoquímica de metales pesados en ambientes sedimentarios marinos*. Santiago de Compostela: USC Tesis PhD.
- Otero, X. L., & Macías, F. (2002). Fraccionamiento de Fe en fluvisoles de las marismas de la ría de Ortigueira (Galicia). *Edafología*, Vol. 9(3), 257-272.
- Otero, X. L., & Macías, F. (2002). Variation with depth and season in metal sulfides in salt marsh soils. *Biogeochemistry* 61, 247-268. doi:10.1023/A:1020230213864
- Otero, X. L., & Macías, F. (2003). Spatial variation in pyritization of trace metals in salt-marsh soils. *Biogeochemistry* , 62, 59-86.

- Otero, X. L., & Macías, F. (2010). Biogeochemistry and pedogenetic process in Saltmarsh and mangrove systems. New York, United States: Nova Science Publishers Inc.
- Otero, X. L., Calvo de Anta, R., & Macías, F. (2009). Iron geochemistry under mussel rafts in the Galician ría system (Galicia-NW Spain). *Estuarine, Coastal and Shelf*, 81(1), 83–93. doi:10.1016/j.ecss.2008.10.006
- Otero, X. L., Huerta-Díaz., Peña, D. I., & Ferreira, T. (2013). Sand as a relevant fraction in geochemical studies in intertidal environments. *Environ Monit Assess*, 185(10), 7945–7959. Retrieved from <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23525774>
- Otero, X. L., Lucheta, A., Ferreira, T., Huerta, M., & Lambais, M. (2014). Archaeal diversity and the extent of iron and manganese pyritization in sediments from a tropical mangrove creek (Cardoso Island, Brazil). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 146, 1- 13. doi:10.1016/j.ecss.2014.05.002
- Otero, X. L., Vidal, P., Calvo, R., & Macías, F. (2005). Trace elements in biodeposits and sediments from mussel culture in the ría de Arousa (Galicia, NW Spain). *Environmental Pollution*, 119 - 134. doi:10.1016/j.envpol.2004.11.026
- Otero, X., Ferreira, T., Huerta-Díaz, M., Partiti, C., Souza, J., Vidal-Torrado, P., & Macías, F. (2009). Geochemistry of iron and manganese in soils and sediments of a mangrove system, Island of Pai Matos (Cananea- SP, Brazil). *Geoderma*, 318-335.
- Otero, X., Ferreira, T., Vidal-Torrado, P., & Macías, F. (2006). Spatial variation in pore water geochemistry in a mangrove system (Paimotos island, Cananea-Brazil). *Applied Geochemistry*, 21(12), 2171–2186. doi:10.1016/j.apgeochem.2006.07.012

- Palomo, L., Meile, C., & Joye, S. (2013). Drought impacts on biogeochemistry and microbial processes in salt marsh sediments: a flow-through reactor approach. *Biogeochemistry*, 112, 389 - 407. doi:10.1007/s10533-012-9734-z
- Peiffer, S., & Behrends, T. (2015). Pyrite formation and mineral transformation pathways upon sulfidation of ferric hydroxides depend on mineral type and sulfide concentration. *Chemical Geology* 400, 44-55. doi:10.1016/j.chemgeo.2015.01.023
- Raiswell, R., & Berner, R. (1985). Pyrite formation in euxinic and semi-euxinic sediments. *American Journal of Science* , 285, 710-724. doi:10.2475/ajs.285.8.710
- Raiswell, R., & Canfield, D. (1998). Sources of iron for pyrite formation in marine sediments. *American Journal of Science.*, 298(3). doi:10.2475/ajs.298.3.219.
- Ramírez-Pérez, A., de Blas, E., & Otero, X. (2020). Iron pyritization in shallow methane fields in sediments of the Ría de Vigo (NW Iberian Peninsula). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 235, 106568. doi:10.1016/j.ecss.2019.10656
- Rickard, D. (1970). The Origin of Framboids. *Lithos* , 3, 269-293. doi:10.1016/0024-4937(70)90079-4
- Rickard, D. (1975). Kinetics and mechanism of pyrite formation at low temperature *American journal of science* . 275, 636 - 652.
- Rickard, D. (2012). Chapter 6 - Sedimentary Pyrite. In D. Rickard, *Sulfidic Sediments and Sedimentary Rocks* (pp. 233-285). Elsevier. doi:10.1016/B978-0-444-52989-3.00006-4
- Rickard, D. (2015). *Pyrite: a natural history of fool's gold*. New York: Oxford University.

- Rickard, D. (2019a). How long does it take a pyrite framboid to form? *Earth and Planetary Science Letters*, 513, 64-68. doi:10.1016/j.epsl.2019.02.019
- Rickard, D. (2019b). Sedimentary pyrite framboid size-frequency distributions: A meta-analysis. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 522, 62-75. doi:10.1016/j.palaeo.2019.03.010
- Roychoudhury, A., Kostka, J. E., & Van Cappellen, P. (2003). Pyritization: a palaeoenvironmental and redox proxy reevaluated. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 57, 1183-1193. doi:10.1016/S0272-7714(03)00058-1
- Ruggiero, P. (2012). Is the intensifying wave climate of the US Pacific Northwest increasing flooding and erosion risk faster than sea-level rise. *Journal of Waterway, Port, Coastal, Ocean Engineering*, 139(2), 88 - 97. doi:10.1061/(asce) ww.1943-5460.0000172
- Sánchez, J. (1995). Caracterización florística y fitosociológica de las rías de Ortigueira y Ladrado (NW Península Ibérica) en relación con factores ambientales. Tesis Doctoral. Universidad de Farmacia.
- Sánchez, J. M., Otero, X. L., & Izco, J. (1998). Relationships between vegetation and environmental characteristics in a salt-marsh system on the coast of Northwest Spain. *Plant Ecology*, 136, 1 - 8. doi:10.1023/A:1009712629733
- Sánchez, J. M., Otero, X. L., Izco, J. ., & Macfas, F. (1997). Growth form and density of *Spartina maritima* (Curtis) Fernald in northwest Spain. *Wetlands*, 17(3), 368 - 374.
- Schallreuter, R. (1984). Framboidal pyrite in deep sea sediments. *Deep Sea Drilling*, 75, 875-891. Retrieved from [http://deepseadrilling.org/75/volume/dsdp75\\_24.pdf](http://deepseadrilling.org/75/volume/dsdp75_24.pdf)

- Scheffer, M., Carpenter, S., Foley, J., & Walker, B. (2001). Catastrophic shifts in ecosystems. *Nature*, 413, 591 - 596. doi:10.1038/35098000
- Schieber, J., & Schimmelmann, A. (2007). High Resolution Study of Pyrite Framboid Distribution in Santa Barbara Basin Sediments and Implications for Water-column Oxygenation. Pacific Climate Workshop, Pacific Grove, CA, 31–32. Retrieved from <https://scholarworks.iu.edu/dspace/handle/2022/1819>
- Stone, M., & Droppo, I. (1996). Distribution of lead, copper and zinc in size-fractionated river bed sediment in two agricultural catchments of southern Ontario, Canadá. *Environmental Pollution*, 93(3), 353 - 362. doi:10.1016/S0269-7491(96)00038-3
- Striggo, B. (2017). Field Measurement of Oxidation-Reduction Potential (ORP). SESDPROC-113-R2. Athens, Georgia: USEPA, Science and Ecosystem Support Division. Obtenido de [https://www.epa.gov/sites/production/files/2017-07/documents/field\\_measurement\\_of\\_orp113\\_af.r2.pdf](https://www.epa.gov/sites/production/files/2017-07/documents/field_measurement_of_orp113_af.r2.pdf)
- Taherkhani, M., Sean Vitousek, P. L., Barnard, N. F., Anderson, T. R., & Fletcher, C. H. (2020). Sea-level rise exponentially increases coastal flood frequency. *Science reports*, 10(1), 6466. doi:10.1038/s41598-020-62188-41
- Vallentyne, J. R. (1963). Isolation of pyrite spherules from recent sediments. *Limnology and Oceanography*, 8(1), 16-30. doi:10.4319/lo.1963.8.1.0016
- Wang, L., Shi, X., & Jiang, G. (2012). Pyrite morphology and redox fluctuations recorded in the Ediacaran Doushantuo Formation. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 333, 218-227. doi:10.1016/j.palaeo.2012.03.033

- Wang, P., Huang, H., Wang, C., Feng, Z., & Huang, Q. (2013). Pyrite morphology in the first member of the Late Cretaceous Qingshankou Formation, Songliao Basin, Northeast China. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 385, 385, 125-136. doi:10.1016/j.palaeo.2012.09.027
- Wang, Q., & Morse, J. (1996). Pyrite formation under conditions approximating those in anoxic sediments. I Pathway and morphology. *Marine Chemistry* 52, 99-121. doi:10.1016/0304-4203(95)00082-8
- Wiebe, W., Christian, R., Hansen, J., King, G., Skyring, B., & Sherr, S. (1981). Anaerobic respiration and fermentation. The ecology of a salt marsh, 38, 137 - 159. doi:doi.org/10.1007/978-1-4612-5893-3\_7
- Wilkin, R., & Barnes, H. (1997). Formation processes of framboidal pyrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(2), 323-33. doi:10.1016/S0016-7037(96)00320-1
- Wilkin, R., Barnes, H., & Brantley, S. (1996). The size distribution of framboidal pyrite in modern sediments: An indicator of redox conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(20), 3897-3912. doi:10.1016/S0016-7037(96)00320-1

Anexo  
 Tabla S1  
 Medidas, tamaños y frecuencias de framboides

n	ZI	ZM	SPE1	SPE2	CE3	SPM4	SPM5	JL6	JL7
µm									
1	17.6	6.6	26.6	18.0	28.4	12.0	60.3	37.2	23.6
2	10.6	7.0	17.8	23.0	37.2	16.4	61.3	31.7	58.2
3	19.0	4.7	28.2	26.6	8.3	16.5	59.3	17.0	
4	13.7	6.6	15.2	35.8	8.7	11.2	54.9	13.0	
5	14.6	6.4	23.7	45.3	7.0	9.3	23.5	14.1	
6	15.3	6.0	19.1	14.0	6.8	10.4	59.4	8.2	
7	7.8	14.6	6.5	10.3	20.0	13.5	50.2	29.0	
8	14.9	2.8	14.7	53.8	10.0	14.6	27.0		
9	14.0	4.4	20.3	54.9	20.0	8.7	53.5		
10	11.2	5.8	21.0	43.4	10.0	6.0	53.2		
11	13.3	4.7	48.0	57.3	7.2	8.7	57.2		
12	15.0	2.4	66.9	44.1	10.2	10.2	51.5		
13	8.0	13.9		40.6	7.7	14.5	53.6		
14	7.8	6.0		39.2	7.5	13.7	75.4		
15	9.0	16.7		37.1	7.6	12.6	56.3		
16	5.8			40.6	5.8	13.3	55.2		
17	8.1			40.6	6.2	13.3	56.3		
18	4.0			44.1	5.7	14.5	65.0		
19	9.2			18.2	8.9	19.6	56.3		
20	14.5			40.6	7.3	8.8	66.7		
21	12.9			44.1	7.0	11.2	66.7		
22	13.5			44.1	6.7	12.2	57.9		
23	6.5			33.6	7.0	13.3	46.4		
24	8.8			35.0	4.7	13.9	43.2		
25	10.3			40.6	5.8	10.1	59.0		
26	11.5			42.7	7.6	14.9	60.7		
27	8.6			33.6	7.6	8.4	76.5		
28	7.3			39.2	6.9	10.1	57.9		
29	8.4			23.8	6.7	13.9	59.0		
30	11.9			31.5	7.6	17.3	56.3		
31	11.2			29.4	6.0	16.2	89.6		
32	7.4			46.2	7.7	13.9	80.9		
33	10.1			35.0	6.6	12.2	60.7		
34	8.4			39.2	5.3	8.8	60.7		
35	11.5			37.1	6.3	12.0	56.3		
36	10.1			46.2	9.4	12.5	76.5		
37	7.1			48.3	10.0	11.5	42.1		
38	6.7			48.3	9.0	13.2	62.3		
39	12.0			48.3	9.6	9.2	59.0		
40	14.1			42.7	9.2	13.2	62.3		
41	13.3			29.4	5.7	10.6	56.3		
42	3.7			31.5	8.4	10.4	66.7		
43	7.5			53.8	8.4	8.6	59.0		
44	6.4			48.3	6.4	12.1	47.5		
45	9.1			55.7	8.4	10.7	67.8		
46	10.0			43.2	8.4	8.4	65.0		
47	9.3			45.6	8.0	9.8	60.7		
48	8.4			39.8	8.0	9.0	55.2		
49	11.6			50.1	9.4	6.7	57.9		
50	7.0			52.9	8.6	6.2	60.7		
51	8.4			36.3	9.0	8.2	66.7		
52	11.1			33.5	8.0	8.2	65.0		
53	12.2			21.7		6.2	65.0		
54	5.1			18.7		11.9	53.6		
55	12.0			16.6		11.7	56.3		
56	8.4			45.8		8.7	47.5		
57	6.1			25.3		11.9	60.7		
58	10.0			20.0		8.5	36.1		
59	7.3			35.3		9.4	59.0		
60	8.9			27.6		13.5	43.2		

Continuación

---

61	7.6	22.9	11.7	50.8
62	6.1	47.6	9.9	56.3
63	9.0	46.4	7.3	65.0
64	8.5	40.0	6.7	72.1
65	6.2	25.3	8.5	55.2
66	7.2		9.4	63.4
67	7.0		9.4	55.2
68	6.0		16.7	73.8
69	5.6		10.8	69.4
70	5.7		6.9	53.6
71	5.4		6.9	57.9
72	8.6		7.6	59.0
73	9.9		9.6	75.4
74	15.3		12.2	55.2
75	5.2		6.4	46.4
76	10.0		10.3	69.4
77	6.4		8.5	53.6
78	18.3		17.2	59.0
79	8.2		9.9	75.4
80	16.0		12.2	66.7
81	8.8		10.5	67.8
82	9.1		5.3	53.6
83	13.2		6.2	51.9
84	13.6		6.2	67.8
85	9.7		6.2	51.9
86	9.1		5.8	29.0
87	9.4		5.3	72.1
88	10.0		8.2	60.7
89	19.3		7.6	75.4
90	12.3		11.1	88.0
91	19.0		6.9	49.3
92	3.6		6.2	52.9
93	5.0		11.1	55.8
94	9.3		9.0	65.8
95	13.7		9.3	62.2
96	54.6		11.6	57.1
97	15.7		7.5	54.7
98	4.7		10.2	65.8
99	4.7		8.1	47.6
100	8.9		7.8	52.2
101	9.6		6.9	61.1
102	9.6		10.7	53.6
103	11.4		8.4	53.6
104	12.7		11.0	51.1
105	11.1		14.8	47.6
106	10.5		5.8	64.7
107	12.9		10.7	48.4
108	12.0		10.4	24.5
109	10.5		11.6	64.3
110	8.4		14.0	58.5
111	49.2		9.9	63.2
112	8.5		11.7	25.6
113			8.2	44.3
114			13.1	10.8
115			8.2	45.6
116			10.8	53.5
117			8.5	28.4
118			14.8	13.5
119			10.7	56.3
120			10.4	44.3

---

Continuación

---

121	11.6	43.9
122	12.7	50.5
123	10.4	59.8
124	11.0	44.3
125	12.1	56.3
126	12.5	47.7
127	13.3	49.0
128	11.6	46.0
129	11.0	49.0
130	6.1	52.9
131	6.3	55.7
132	7.8	50.5
133	5.2	50.5
134	4.6	58.1
135	10.4	55.3
136	4.6	40.4
137	4.9	23.9
138	6.1	58.2
139	11.8	55.3
140	6.7	54.0
141	11.8	75.8
142	9.3	50.7
143	11.2	49.3
144	7.7	57.6
145	11.8	70.4
146	11.2	58.9
147	6.7	64.0
148	12.4	58.9
149	15.1	59.3
150	12.4	62.2
151	8.1	
152	7.7	
153	11.6	
154	10.7	
155	8.9	
156	8.1	
157	9.8	
158	8.4	
159	11.6	
160	8.1	
161	8.4	
162	13.9	
163	8.1	

---

## **CAPÍTULO 6**

### **CONCLUSIONES GENERALES**





En esta Tesis se llevó a cabo el estudio de los suelos y sedimentos de la ría de Ortigueira, incluyendo la dinámica de las corrientes marinas. En la Ría se realizó un muestreo intensivo de los sedimentos superficiales de la Ría, considerando 117 puntos de muestreo. En los suelos de las marismas se realizó un seguimiento espacio-temporal de los cambios en sus propiedades y su influencia sobre el comportamiento geoquímico del Fe, Mn y metales traza. Para ellos, fueron seleccionadas 4 localidades, dos de la marisma baja y dos de la marisma alta, que fueron muestreadas en dos periodos del año: invierno y verano.

En las muestras se realizó una caracterización físico - química general, se determinó el contenido total y las principales fracciones geoquímicas de Fe, Mn y metales traza, identificando al microscopio electrónico la textura, tamaño y hábito de las piritas biogénicas.

De los resultados obtenidos se pueden extraer las siguientes conclusiones generales

1. Los sedimentos de la Ría presentaron condiciones que oscilaron entre anóxicas en la zona interna a óxicas en la zona externa, con un pH ligeramente alcalino, mientras que los suelos de marismas presento condiciones entre subóxicas en superficie a anóxicas en profundidad con un pH ligeramente ácido. Mostrando una amplia heterogeneidad espacial y en profundidad en cuanto a su composición y propiedades físico-químicas que afectan a las formas geoquímicas de los metales tóxicos.
2. El Cr, Ni, Co son los elementos que presentaron las concentraciones más elevadas respecto a los niveles de referencia. Estas concentraciones se asociaron al impacto de la minería de las dunitas serpentinizadas, afectando a la zona media de la Ría y a la marisma baja y alta colonizadas con *Spartina*. La concentración de Ni reactivo fue muy superior al Cr, esto puede originar una mayor movilidad geoquímica del Ni mientras que el Cr se encuentra asociado

a formas recalcitrantes como la cromita. La fracción reactiva de los dos metales se encuentra asociada a los oxihidróxidos de Fe. Destacable el Ni que se encontró asociado a la fracción pirítica caso particular que se presenta únicamente bajo condiciones de fuerte reducción en la parte profunda de las marismas bajas y con vegetación spartina.

3. La marisma baja presentó una intensa piritización del Fe, así como los suelos de *Spartina marítima* en la marisma alta, mientras que los oxihidróxidos de Fe fueron las formas dominantes en los suelos del juncal salino. La distribución de la fracción reactiva (fracciones F1...F6) de cada elemento mostró claras diferencias en cuanto a su comportamiento geoquímico. Así, por ejemplo, el Cr apenas se incorpora en la fracción pirítica, mientras que el Cu se piritiza intensamente, claro indicio de la afinidad geoquímica de los metales.
4. Un enriquecimiento de Cu y Cd en la zona interna de la Ría evidencio el efecto de una antigua explotación minera de Cu, ubicada aguas arriba del río Mera, y también a la actividad agrícola que ha dejado su huella en la parte profunda de los sedimentos.
5. El Zn se encontró asociado a los oxihidróxidos de Fe y fracción carbonato. Sin embargo, se debe considerar que una parte procede del Zn piritico debido a que sus sulfuros son solubles en medio ácido, condición de extracción de la fracción carbonato en la extracción secuencial.
6. Los sedimentos de la zona interna y media de la ría exhiben una sobrepiritización; i.e. un exceso de pirita en relación a su contenido en materia orgánica, ya que una parte sustancial de la pirita presente de los sedimentos de la Ría procede de los suelos de las marismas. Los framboides

fueron la textura dominante en suelos y sedimentos de la zona interna y media y los cristales aislados en la zona externa de la Ría.

7. La zona interna de la Ría actúa como sumidero de piritas, las que proceden de la erosión de la marisma, donde, la baja energía de las corrientes que dominan la parte interna de la ría unido a la presencia de un remolino en el paso de la zona media a la zona externa limita la exportación de piritas framboidales hacia la parte externa de la Ría.
8. En conjunto el riesgo ecológico global (RI) para los dos ambientes analizados, suelos de marismas y sedimentos de la Ría asociados a su factor de toxicidad, osciló entre bajo a moderado. Las zonas con mayor riesgo ecológico fueron la zona interna y media de la ría de Ortigueira.
9. En este sentido, los resultados indican que un porcentaje elevado de la fracción reactiva de cada metal se encuentra asociado a los oxihidróxidos de Fe de bajo orden de cristalinidad y fácilmente reducibles, que en un escenario actual de incremento del nivel del mar puede conducir a su disolución reductiva y la consiguiente liberación al medio acuático de los metales tóxicos asociados.