

Determinación de los valores de fondo regional en sedimentos Holocenos del estuario del río Guadiana (SW de España)

Determination of the regional background in Holocene sediments of the Guadiana River estuary (SW of Spain)

J. Delgado ⁽¹⁾, J. M. Nieto ⁽¹⁾, T. Boski ⁽²⁾ y L. Albardeiro ⁽²⁾

⁽¹⁾ Departamento de Geología, Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Huelva, 21071, Huelva, España. joaquin.delgado@dgeo.uhu.es

⁽²⁾ CIMA - Centro de Investigaçao Marinha e Ambiental, Universidade do Algarve, Campus de Gambelas, 8000 Faro, Portugal.

ABSTRACT

This main aim of this work is the determination of the regional background in Holocene sediments of the Guadiana River estuary. These background values are essential in order to establish the environmental quality of the most recent sediments, and to evaluate the possible incidence that some processes associated to human activities (acid mine drainage, urban effluents) could produce in these sediments. For this purpose, a sedimentological and geochemical characterization have been done in two sediment cores from the lower Guadiana basin, in which Al normalized concentration has been calculated for the most important metals and metalloids present in these sediments (As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb and Zn). The results obtained have allowed us the determination of the regional background in these sediments.

Key words: Sediment quality, regional Background, Guadiana River estuary.

Geogaceta, 44 (2008), 235-238

ISSN: 0213683X

Introducción

Los estuarios representan uno de los principales ambientes propicios para la acumulación de elementos potencialmente tóxicos, como son metales y metaloides. En este sentido, se precisa del establecimiento de un background regional de concentraciones y del análisis de la variabilidad natural de los principales metales responsables de la degradación de ambientes estuarinos para poder estimar el impacto antropogénico que se produce en estos medios (Mil-Homens *et al.*, 2006).

El estuario del Guadiana se sitúa casi por completo en el Dominio Central de la Zona Sudportuguesa (Fig. 1), atravesando los materiales de la Faja Pirítica Ibérica (FPI) una de las provincias metalogénicas más importantes del mundo, con unas reservas originales de sulfuros masivos del orden de 1700 millones de toneladas (Sáez *et al.*, 1999). Asociado a la explotación de estos yacimientos de sulfuros se origina un lixiviado ácido, muy contaminante, con elevadas concentraciones de metales y metaloides como pueden ser Fe, Cu, Zn, Pb, Cd, Mn, As, etc. y sulfatos (SO_4^{2-}) denominado drenaje ácido de minas (AMD), que puede ser incorporado a la red fluvial y por ende a las zonas ribeñas localizadas en su desembocadura (Delgado y Nieto, 2007).

Se han desarrollado algunos trabajos encaminados a caracterizar desde el punto de vista ambiental el estuario del Guadiana (ej. Ruiz, 2001). Sin embargo en estos trabajos no se distingue entre las entradas naturales y antropogénicas de metales pesados al medio. Por todo ello, para poder estimar la calidad ambiental del estuario del río Guadiana y para el desarrollo de futuros trabajos encaminados en este sentido, se hace preciso establecer valores de fondo para elementos potencialmente contaminantes de los sedimentos.

Materiales y métodos

Para el establecimiento del background de los sedimentos del relleno holoceno del estuario del río Guadiana se han utilizado dos sondeos de testificación profunda CM-5 (53 m de profundidad) y CM-6 (63 m de profundidad) recuperados en el margen derecho e izquierdo del río respectivamente (Fig. 1). En ambos casos las principales unidades litoestratigráficas han sido definidas. Además se ha realizado una caracterización granulométrica y un análisis geoquímico de 54 y 50 muestras en los sondeos CM-5 y CM-6 respectivamente, para poder definir los valores de fondo de los principales elementos pesados y encontrar marcadores geoquímicos que puedan ser relacionados con eventos reconocibles en el registro.

La frecuencia de muestreo en los sondeos se realizó siguiendo una serie de pautas: (1) en los primeros 6 m se recogió una muestra cada 20 cm (para caracterizar las variaciones en el contenido metálico más recientes afectadas por la actividad antrópica), (2) 6-12 m el muestreo se realizó cada 50 cm (para poder caracterizar cambios ambientales producidos en la cuenca de drenaje del río Guadiana) y (3) a partir de los 12 m se recogió una muestra cada 2 m para completar la caracterización geoquímica del relleno de estuario y poder establecer el background regional. Esta frecuencia de muestreo fue seleccionada en base al modelo cronoestratigráfico definido por Boski *et al.*, (2007) para el relleno del estuario del río Guadiana.

Las muestras fueron tamizadas por debajo de 2 mm para separar los restos vegetales, y trituradas manualmente en mortero de ágata por debajo de 63 mm después del secado y conservadas adecuadamente hasta el análisis.

La composición química de los sedimentos se analizó en ACME LTD (Canadá). La determinación de los elementos mayores y algunos elementos trazas se ha realizado mediante digestión con agua regia y medida con espectrometría óptica y de masas (ICP-AES, ICP-MS). El ataque ácido para la extracción de metales (Fe, Mn, Cr, Ni, Co, Pb, Zn, Ar y Cd) es muy efectivo para las fases sulfurosas y

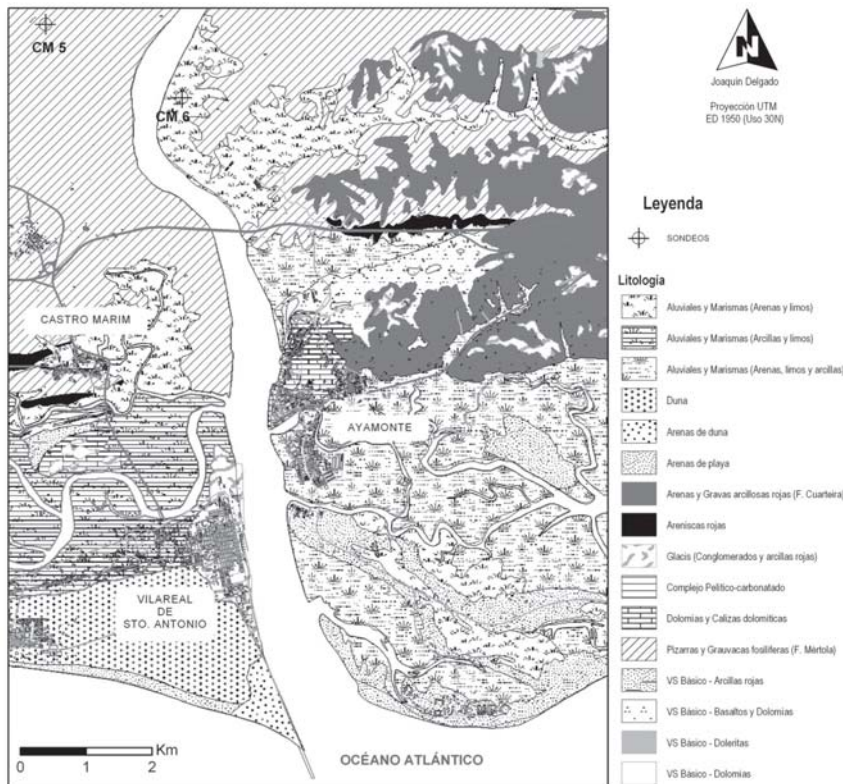


Fig. 1.- Localización de los sondeos de testificación CM-5 y CM-6, y contexto geológico del estuario del río Guadiana.

Fig. 1.- Location of the sediment cores CM-5 y CM-6, and geological setting of the Guadiana River estuary.

para el enriquecimiento de los metales en los sedimentos superficiales que son debidos a las actividades antropogénicas (Ayyamperumal *et al.*, 2006). Además se ha medido LOI (perdida por calcinación) y el contenido total en carbono y azufre con LECO.

Resultados y discusión

Elementos Mayores y traza

Los coeficientes de correlación de Pearson con respecto a SiO₂ y Al₂O₃ ha sido recogidos en la tabla I, y los resultados medios del análisis químico de los sondeos CM-5 y CM-6 se muestra en la tabla II.

En general los valores medios de SiO₂ determinados en los sedimentos de ambos sondeos apuntan a una madurez textural de los mismos moderada. Se han encontrado correlaciones considerablemente elevadas de Fe₂O₃, MgO, K₂O, TiO₂ y P₂O₅ con Al₂O₃ (CM-6) y de Fe₂O₃, K₂O y P₂O₅ (CM-5), lo que sugiere que estos elementos mayores se asocian a minerales ricos en aluminio del grupo de las arcillas.

A partir de las altas relaciones encontradas entre Al₂O₃ y los principales metales traza (Tabla I) principalmente para los sedimentos del sondeo CM-6, se deduce

que la variabilidad de estos metales en los sedimentos de relleno del estuario del Guadiana está estrechamente relacionada con el contenido en arcilla.

A grandes rasgos la variabilidad en los sondeos de los principales metales asociados a la oxidación de sulfuros polimetálicos en la Faja Pirítica Ibérica (FPI), ha permitido diferenciar un comportamiento similar para diferentes grupos de elementos. En general todos los elementos tienden a presentar grandes variaciones en los primeros 8 m para el sondeo CM-5 y en los primeros 12 m para el CM-6, además de presentar concentraciones superiores al resto del registro. Estas variaciones están posiblemente relacionadas con la intensa actividad minera que se ha desarrollado en la FPI, así como a otros procesos antropogénicos acontecidos en la cuenca a lo largo de la historia.

Normalización de los datos y establecimiento del background

Para poder comparar el contenido de un determinado elemento entre varias muestras es necesario compensar el efecto del tamaño de grano aplicando una corrección. De no ser así las muestras de tamaño de grano fino mostrarían concentraciones de metales relativamente altas frente a

muestras con mayor contenido en arena silicea, para las mismas condiciones de aporte. Para evitar esto muchos autores optan por normalizar la concentración del metal a algún elemento asociado predominantemente a la fracción de tamaño arcilla (Lee y Cundy, 2001).

De entre los parámetros usados como elemento normalizador en la bibliografía (Fe, Al, Li, Cs, Sc, tamaño de grano, carbono orgánico, etc.), Fe y Al han sido los utilizados con más frecuencia (Daskalakis y O'Connor, 1995).

Entre los elementos considerados para realizar la normalización (Al, Cs, Sc, % de arcilla) se decidió utilizar el Al como elemento normalizador por las altas correlaciones encontradas con los elementos pesados y la fracción arcillosa del sedimento (Aloupi y Angelidis, 2001). Como se muestra en la figura 2, las mejores correlaciones se han obtenido con Al y Cs, de entre las cuales fueron superiores siempre las obtenidas al normalizar con Al, que fueron siempre superiores a 0.6 para el sondeo CM-6. No obstante, las relaciones lineales encontradas entre los elementos pesados y

	Pearson Correlation Coefficients			
	CM-5 CORE		CM-6 CORE	
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃
% Clay	-0.37	0.72	-0.37	0.92
SiO ₂	1.00	-0.44	1.00	-0.48
Al ₂ O ₃	-0.44	1.00	-0.48	1.00
Fe ₂ O ₃	-0.66	0.51	-0.45	0.89
MgO	-0.60	-0.11	-0.81	0.50
CaO	-0.19	-0.45	0.52	-0.84
Na ₂ O	0.09	-0.71	-0.36	-0.56
K ₂ O	-0.39	0.97	-0.40	0.98
TiO ₂	0.38	0.09	-0.34	0.63
P ₂ O ₅	-0.32	0.52	-0.28	0.78
MnO	-0.21	0.56	-0.08	0.14
LOI	-0.69	-0.27	-0.78	-0.15
As	-0.48	0.28	-0.46	0.56
Cd	0.05	-0.38	-0.58	-0.14
Co	-0.18	0.30	-0.33	0.60
Cr	-0.19	0.69	-0.64	0.92
Cu	-0.04	0.66	-0.82	0.67
Ni	-0.07	0.51	-0.59	0.92
Pb	-0.21	0.55	-0.53	0.42
Zn	-0.07	0.43	-0.43	0.95
Cs	-0.65	0.82	-0.44	0.98
Sc	-0.36	0.90	-0.62	0.96
Ba	-0.21	0.83	-0.30	0.94
Rb	-0.38	0.95	-0.43	0.99
Sr	-0.16	-0.21	0.50	-0.81
V	-0.34	0.90	-0.67	0.94
Zr	0.58	-0.73	0.27	-0.10
Y	0.28	-0.14	-0.58	0.76

Tabla. I.- Coeficientes de correlación de Pearson de SiO₂ y Al₂O₃ con los principales elementos mayores y trazas en los sedimentos de dos sondeos de testificación en las marismas del río Guadiana.

Table. I.- Pearson correlation coefficients for SiO₂ and Al₂O₃ with the major and trace elements of the sediments in two cores in the Guadiana River estuary.

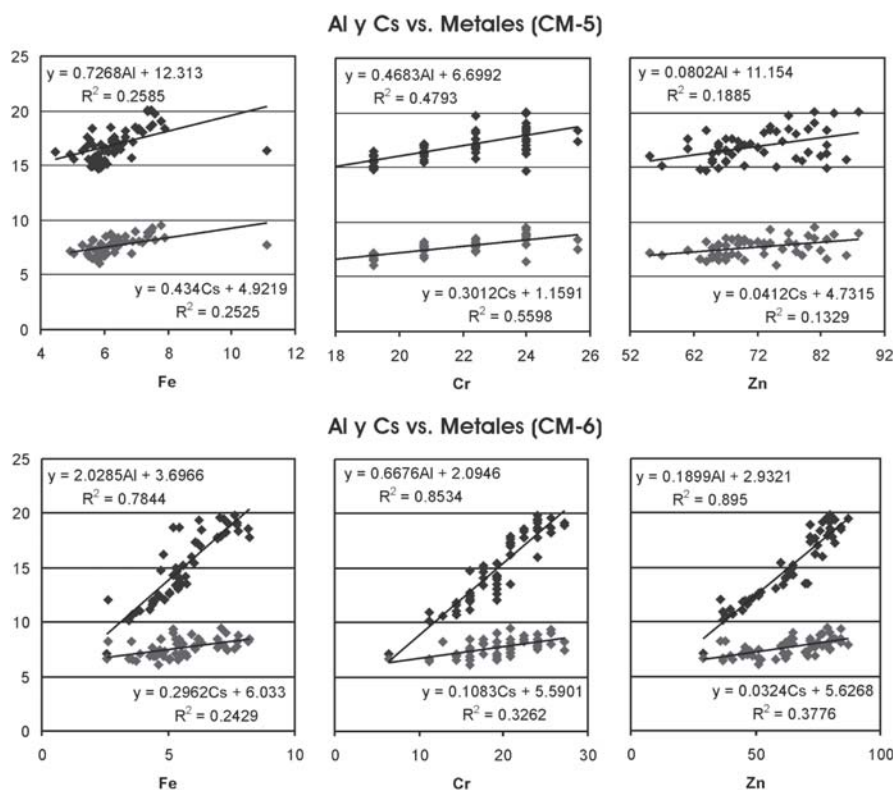


Fig. 2.- Ejemplo de relaciones lineales de Al y Cs (elementos normalizadores) con algunos metales responsables de la degradación del medio ambiente.

Fig. 2.- Examples of the lineal relationship between Al and Cs (normalization elements) with some metals responsible for the environment degradation.

et al., 2000; Nocete et al., 2005). El hecho de que estas variaciones se extiendan ha edades superiores a 6500 años, hace pensar que posiblemente este periodo comprendido entre la intensa actividad minera y una sedimentación homogénea propia de un estuario sea debido al desarrollo de la agricultura en la zona, que traerá como consecuencia un aumento de la deforestación a favor del desarrollo de pastizales y cultivos que favorecen los procesos de erosión en la misma. Este periodo parece no estar muy bien representado en el sondeo CM-6, donde se produce un salto desde condiciones de aporte claramente antrópicas a sedimentación estuarina.

Desde este nivel hasta los 46 y 57 m para los sondeos CM-5 y CM-6 respectivamente, los valores muestran una tendencia mucho más homogénea, influenciada exclusivamente por cambios en las características texturales del sedimento. A continuación se produce una variación significativa en las concentraciones de elementos como Fe, As, Cd, Co y Pb que tienden a disminuir drásticamente, a la par que elementos como Cr, Cu, Ni, y Zn presentan una evolución contraria y tienden a aumentar (Fig. 3A). Este comportamiento geoquímico de los elementos apoyado en el estudio litoestratigráfico de los sondeos pone de manifiesto un cambio en las condiciones deposicionales, que es interpretado como el tránsito de un medio fluvial a otro de características marinas, claramente estuarinas, el cual ha sido utilizado para establecer los límites de profundidades que serán utilizados para determinar el

el Al para el sondeo CM-5 son mas pobres. Esto se debe a la elevada homogeneidad en el tamaño de grano y la composición química de las muestras. Del mismo modo autores como Mil-Homens *et al.*, (2006) han encontrado bajas correlaciones de los metales con el aluminio en las costas limítrofes al estuario del Guadiana. La explicación a este fenómeno puede ser debida a la cantidad de Al contenido en los feldespatos detriticos de la fracción fina de los sedimentos, derivados de la meteorización química y erosión de rocas magmáticas alcalinas muy abundantes en la zona norte del Algarve portugués. Teniendo en cuenta todo lo anterior, se ha estimado que el Al proporciona una razonable representación de la variabilidad natural de la concentración de metales en la fracción fina de los sedimentos del estuario del río Guadiana.

La evolución vertical en los sondeos de las concentraciones normalizadas con Al de elementos preferentemente asociados a la oxidación de depósitos de sulfuros masivos (As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn) indica un patrón de comportamiento común para estos elementos (Fig. 3). Aproximadamente en los primeros 10 m para ambos sondeos se aprecia un amplio rango de oscilación de dichos elementos. Hasta la edad de 4500 a B.P, a 8 m de profundidad

en ambos sondeos, estas fluctuaciones estarían muy probablemente asociadas a la actividad minera prehistórica en la cuenca baja del río Guadiana, hecho que ya ha sido mostrado por otros autores para la cuenca de los ríos Tinto y Odiel (Leblanc

	Sondeo CM-5			Sondeo CM-6			Background
	Máx	Min	Media	Máx	Min	Media	
Al ₂ O ₃	19,9	7,09	17,0	19,0	16,2	17,8	17,4
Fe ₂ O ₃	8,22	2,57	6,27	11,1	5,54	6,98	6,63
TiO ₂	1,01	0,32	0,86	0,96	0,79	0,86	0,86
As	36,9	7,70	16,3	24,7	9,20	15,8	16,0
Cd	0,10	0,01	0,08	0,10	0,01	0,08	0,08
Co	19,1	6,50	15,9	18,1	12,0	15,8	15,8
Cr	27,2	6,40	21,1	25,6	20,8	23,2	22,2
Cu	32,3	11,6	27,1	31,2	23,6	26,8	26,9
Ni	36,2	11,7	31,6	36,6	24,9	31,8	31,7
Pb	22,0	13,5	18,3	22,5	16,3	19,1	18,7
Zn	87,0	29,0	73,3	83,0	61,0	73,2	73,3
Ba	537	244	453	477	373	425	439
Rb	154	49,6	131	145	123	133	132
Sr	216	102	128	136	102	115	122
V	147	36,0	123	137	113	124	124
Zr	339	96,5	214	217	167	193	204
Y	36,9	11,4	32,7	34,4	27,8	30,9	31,8
Cs	9,90	2,00	7,55	9,50	7,40	8,29	7,92

Tabla II.- Valores medios de concentración de elementos mayores (expresados en porcentaje en peso) y trazas (en ppm) en dos sondeos de testificación del estuario del río Guadiana, y valores de fondo regional estimados de este estudio.

Table II.- Mean concentration of major in % (W) and trace elements (in ppm) in two cores of Guadiana River estuary, and regional background estimated in this study.

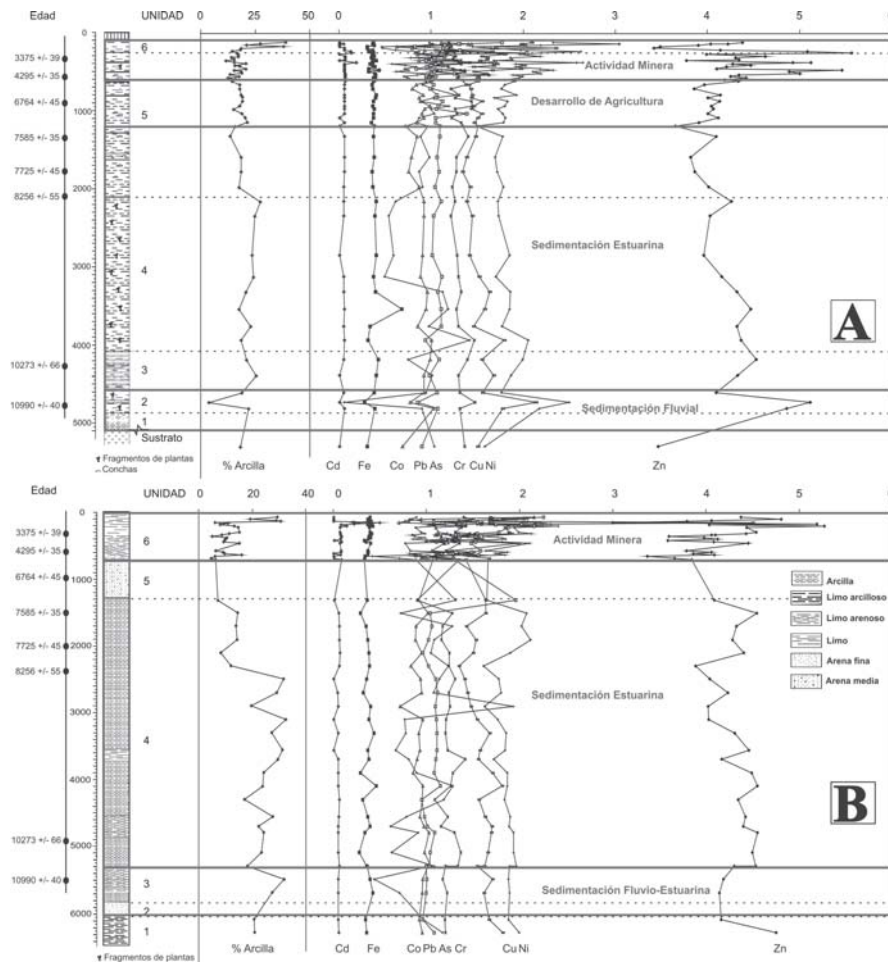


Fig. 3.- A: Variación vertical del contenido en metales normalizado con respecto a Al_2O_3 en el sondeo CM-5. Se muestra además las unidades litoestratigráficas (Fletcher, 2004) y los ambientes de sedimentación. **B:** Valores normalizados a Al_2O_3 y unidades litoestratigráficas definidas para el sondeo CM-6.

Fig. 3.- A: Vertical variation of Al_2O_3 -normalized metal content in the CM-5 core. The figure also shows the litoestratigraphic units (Fletcher, 2004) and the sedimentary environments. B: Al_2O_3 -normalized metal content and litoestratigraphic units defined in the core CM-6.

background local del estuario del Guadiana. Así, para ambos sondeos se han elegido las unidades claramente asociadas a una sedimentación estuarina homogénea, comprendida entre 8 y 46 m para el sondeo CM-5 y entre 12 y 57 m para el sondeo CM-6. A partir de los valores medios para ambos sondeos se han calculado las concentraciones medias de los principales metales y metaloides que serán consideradas en el background regional del estuario del río Guadiana (Tabla II).

Conclusiones

El análisis detallado de los datos geoquímicos y sedimentológicos de dos sondeos de testificación profunda ha permitido la determinación de los valores de fondo de elementos potencialmente tóxicos para los sedimentos del estuario del Guadiana.

Un vez los datos fueron normalizados con respecto al contenido en Al, se seleccionaron las unidades litoestratigráficas propias de sedimentación estuarina para calcular los valores de fondo regional. De este modo se descartaron para este cálculo los primeros 10 m de ambos sondeos ya que presentaban altos valores de dichos elementos, consecuencia de la intensa actividad antrópica que se ha venido desarrollando en zonas internas de la cuenca, la minería prehistórica, el desarrollo de la agricultura y del creciente auge de las poblaciones ribereñas. Igualmente, se descartaron las unidades inferiores de los registros por presentar características típicas de ambientes de sedimentación mixta o netamente fluvial.

Los valores de fondo local para elementos pesados obtenidos para los sedimentos de relleno del estuario del

Guadiana, excluyendo las contribuciones de naturaleza antrópica al sistema son: 17 % Al, 6.63 % Fe, 0.06 % Mn, 0.86 % Ti, 16 ppm As, 0.08 ppm Cd, 15.8 ppm Co, 22.5 ppm Cr, 26.9 ppm Cu, 31.7 ppm Ni, 18.7 ppm Pb, 73.3 ppm Zn, 439 ppm Ba, 132 ppm Rb, 122 ppm Sr, 124 ppm V, 204 ppm V, 204 ppm Zr, 31.8 ppm Y, y 7.92 ppm Cs.

A partir del establecimiento del background local se podrán realizar estudios encaminados a una correcta caracterización de la calidad ambiental del estuario del Guadiana, poder distinguir las contribuciones de origen natural y antropogénicas al medio y buscar métodos de actuación que favorezcan la conservación de este espacio natural de tan alto valor ecológico.

Agradecimientos

Este estudio se ha realizado en el marco del proyecto INTERREG IIIA MEGASIG: «Monitoring and environmental management of the Guadiana estuary wetlands».

Referencias

- Aloupi, M. y Angelidis, M.O. (2001). *Environmental Pollution*, 113, 211-219.
- Ayyamperumal, T., Jonathan, M.P., Srinivasalu, S., Armstrong-Altrin, J.S. y Ram-Mohan, V. (2006). *Environmental Pollution*, 143, 34-45.
- Boski, T., Camacho, S., Moura, D., Fletcher, W., Wilamowski, A., Veiga-Pires, C., Correia, V., Loureiro, C., y Santana, P. (2008). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*.
- Daskalakis, K.D. y O'Connor, T.P. (1995). *Environmental Science and Technology*, 29(2), 470-477.
- Delgado, J. y Nieto, J.M. (2007). *Geogaceta*, 42, 51-54.
- Leblanc, M., Morales, J.A., Borrego, J. y Elbaz-Poulichet, F. (2000). *Economic Geology*, 95, 655-662.
- Lee, S.V. y Cundy, A.B. (2001). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 53, 619-636.
- Mil-Homens, M., Stevens, R.L., Abrantes, F. y Cato, I. (2006). *Continental Shelf Research*, 26, 1184-1205.
- Nocete, F., Álex, E., Nieto, J.M., Sáez, R. y Bayona, M.R. (2005). *Journal of Archaeological Science*, 32, 1566-1576.
- Ruiz, F. (2001). *Marine Pollution Bulletin*, 42, 481-489.
- Sáez, R., Pascual, E., Toscano, M. y Almodóvar, G.R. (1999). *Mineralium Deposita*, 34, 549-570.