

# Caracterización geoquímica de los sedimentos superficiales del Estuario del río Guadiana (SW de la Península Ibérica)

*Geochemical characterization of the surface sediments from the Guadiana river estuary (SW of the Iberian Peninsula)*

J. Delgado, J.M. Nieto y el equipo MEGASIG.

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

## ABSTRACT

*This work has been developed with the aim of determining the environmental quality of the sediments in the Guadiana river estuary, and evaluating the possible incidence that some processes associated to human activities (acid mine drainage, urban effluents) could produce in this sediments. For this purpose, the geochemical and granulometric characterization of the estuary sediments have been determined, and the enrichment factors have been calculated for the most important metals and metalloids (As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb and Zn). The results obtained evidences a distribution of the metals and metalloids in two groups: Group I with elements with a natural origin (Al, Fe, Mn, Co, Cr and Ni), and Group II, with elements associated to an anthropic origin (As, Cd, Cu, Pb and Zn). The enrichment factors for the elements of the Group II, are indicative of the existence of a diffuse mining contamination, associated with the acid mine drainage of internal zones of the basin. There has been also found out anomalous concentrations of some of these elements near the villages of Ayamonte and Villa Real de Sto Antonio.*

**Key words:** Sediment quality, enrichment factor, Guadiana River.

*Geogaceta*, 42 (2007), 51-54  
ISSN: 0213683X

## Introducción

Los estuarios son medios sedimentarios de interacción fluvio-marina (Lozano-Soria *et al.*, 2005) donde se produce un importante intercambio de biomasa, constituyéndose estos como ambientes propicios para la acumulación de elementos potencialmente contaminantes (Spencer *et al.*, 2003). En este sentido, el agua y los sedimentos aportados al estuario por los cursos fluviales y el mar, determinarán a partir de sus propiedades físico-químicas la calidad ambiental del citado medio.

Teniendo en cuenta que la contaminación del medio ambiente es muy variable con el tiempo y posición (Van Alsenoy *et al.*, 1993), y que además, estos sistemas sufren fuertes presiones antrópicas, ya que en ellos o en su periferia se localizan numerosas poblaciones, que unidas al desarrollo de múltiples actividades humanas originan importantes modificaciones en las condiciones ecológicas y ambientales, se ha llevado a cabo este trabajo con el objetivo de determinar la calidad ambiental del estuario del río Guadiana. Se ha pretendido por tanto evaluar la posible incidencia sobre

el medio de algunos procesos derivados de actividades humanas, como el drenaje ácido de minas, los vertidos industriales o los efluentes urbanos, que pueden causar

una fuerte degradación de los ecosistemas en numerosos estuarios (Birch, 1996).

El estuario del Guadiana se sitúa casi por completo en el Dominio Cen-

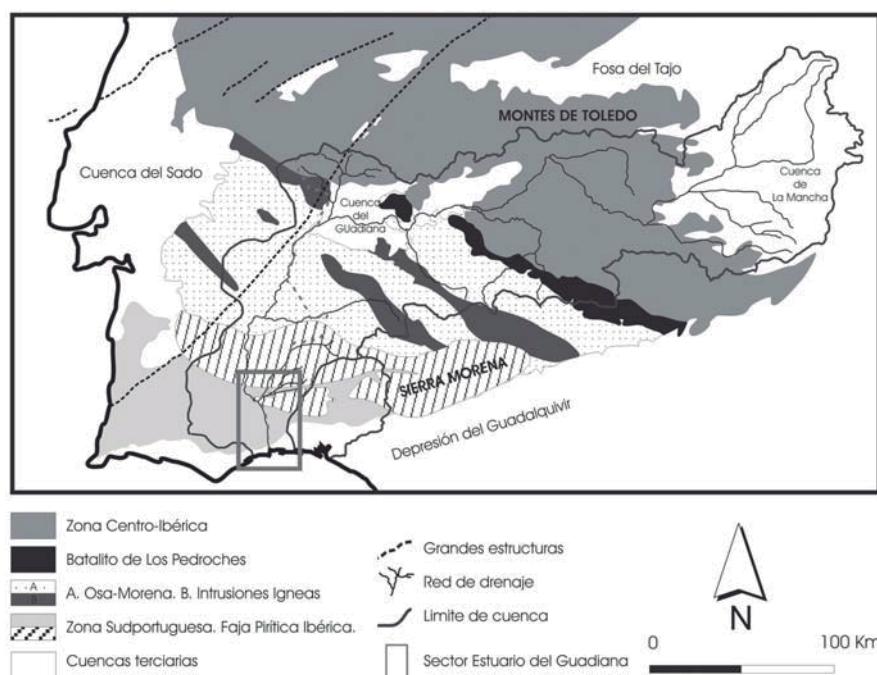


Fig 1.- Mapa geológico sintético de la cuenca del río Guadiana (SW de la Península Ibérica).

*Fig 1.- Geological sketch map of the Guadiana river basin (SW of the Iberian Peninsula).*

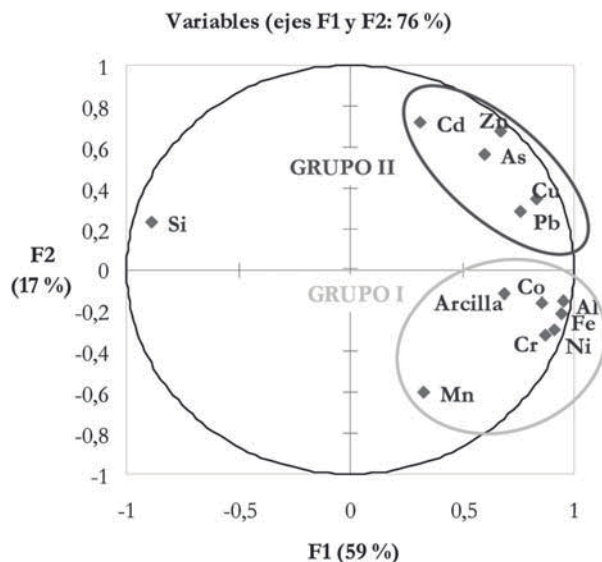


Fig. 2.- Representación del análisis de componentes principales para el total de las muestras analizadas. Se distinguen dos grupos: I) Elementos de origen natural, II) Elementos de influencia antrópica.

Fig. 2.- Representation of the principal component analysis for the samples analyzed. Two groups can be distinguished: I) Elements of natural origin, II) Elements with anthropogenic influence.

tral de la Zona Sudportuguesa (Fig. 1), atravesando los materiales de la Faja Pirítica Ibérica (FPI), y sólo en su desembocadura el río atraviesa materiales del Neógeno-Cuaternario pertenecientes al margen SO de la Depresión del Guadalquivir, junto con escasos afloramientos mesozoicos distribuidos al norte de la localidad de Ayamonte y en el Algarve portugués. Asociado a la explotación de los yacimientos de sulfuros de la FPI se origina un lixiviado ácido, muy contaminante, con elevadas concentraciones de metales y metaloides como Fe, Cu, Zn, Pb, Cd, Mn, As, etc. y sulfatos (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) denominado drenaje ácido de minas (AMD), que pueden ser incorporado a la red fluvial. Estos son responsables de la contaminación de las aguas de la Cuenca del río Guadiana, y por ende de las zonas de marisma existentes en su desembocadura.

**Metodología**

Se recogieron 89 muestras distribuidas tanto en el canal principal del estuario del río Guadiana, como en las zonas marismas localizadas en los términos municipales de Castro Marim y Villareal de Sto. Antonio (Portugal) y en el término municipal de Ayamonte (España). Entre todos los submedios que pueden diferenciarse en un sistema estuarino, el borde de canal (marisma baja), se sitúa en la zona más cercana a los canales mareales, por lo que está sometido a la acción de las mareas (inundable durante las pleamares) y por tanto representan un estado evolutivo inicial de las marismas (Cáceres, 1999). Las muestras de sedimento fueron recogidas con una barrena manual, conservadas en bolsas con cierre hermético y

georeferenciadas para su posterior implementación en el sistema de información geográfica.

Se determinaron mediante espectrometría óptica (ICP-AES) y de masas (ICP-MS) los elementos mayoritarios así como una serie de elementos traza indicativos de posibles afecciones en el medio ambiente, destacando As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn, además carbono y azufre total mediante LECO en los laboratorios ACME LTD (Nápoles).

Para una correcta caracterización de la calidad ambiental de los sedimentos es importante conocer el tamaño de grano ya que los metales responsables de la contaminación tienden a acumularse fundamentalmente en las fracciones limos y arcillas. Este fenómeno es atribuido a la elevada superficie específica que presentan las fracciones más finas y que por ende favorecen los procesos de adsorción (Thuy *et al.*, 2000). El estudio granulométrico de sedimentos se llevó a cabo con un analizador de tamaño de partículas Malvern Mastersizer 2000®.

El factor de Enriquecimiento (FE), que comparan la concentración de un determinado elemento en el medio con la que cabría esperar excluyendo las aportaciones de carácter antrópico, es decir, con el fondo regional o background, fue calculados a partir de la ecuación:

$$FE = ([M] / [N])_m / ([M] / [N])_{back}$$

donde: [M] m = Concentración del metal para la muestra estudiadas, [M] back = Contenido medio del metal en sedimentos no contaminados, [N] m = Concentración del elemento normalizador para cada muestra, [N] back = concentración media del elemento normalizador (background).

Para el cálculo del background se utilizaron los sedimentos de un sondeo de testificación profunda CM 5 (Fletcher,

	Mínimo	Mediana	Máximo	Media	MSD
SiO <sub>2</sub>	42.38	57.08	96.58	58.19	0.55
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.06	16.31	19.24	15.81	0.20
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.24	6.20	7.94	6.07	0.09
MgO	0.05	1.73	2.08	1.69	0.02
CaO	0.15	0.81	2.01	0.84	0.02
Na <sub>2</sub> O	0.25	2.47	3.81	2.43	0.04
K <sub>2</sub> O	0.56	2.58	3.02	2.50	0.03
TiO <sub>2</sub>	0.04	0.97	1.10	0.94	0.01
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.02	0.15	0.24	0.15	0.00
MnO	0.01	0.05	0.19	0.07	0.00
LOI	0.40	11.10	25.20	11.16	0.23
TOT/C	0.12	1.77	7.23	1.90	0.06
TOT/S	0.01	0.20	1.78	0.28	0.02
As	1,10	20,70	81,80	23,14	2,14
Ba	58,90	385,60	495,90	379,31	4,41
Cd	0,10	0,20	0,70	0,23	0,02
Co	0,30	16,50	23,70	15,59	0,79
Cr	1,00	37,00	49,00	34,73	1,65
Cu	0,80	45,75	69,60	45,62	2,54
Ni	0,70	29,75	41,60	28,31	1,40
Pb	1,00	27,00	40,10	26,21	1,32
Rb	19,40	106,50	129,30	101,16	3,83
Sr	15,40	132,60	175,60	128,13	4,59
Zn	3,00	128,00	311,00	133,68	9,11
Zr	20,10	222,60	321,80	211,16	9,53

Tabla I.- Valores medios de las concentraciones de los elementos analizados en los sedimentos del estuario del Guadiana.

Tabla I.- Average values of the concentrations of the analyzed elements in the sediments of the Guadiana estuary.

2004), a una profundidad superior a 15 m, y como elemento normalizador se optó por el Cs por las buenas correlaciones que presentó con la mayoría de metales y con el aluminio, claramente relacionado con la fracción de tamaño de grano limo-arcilla del sedimento.

Mediante el método geoestadístico de krigeage con el software Arcview 8.3, se han generado mapas de distribución de FE.

**Resultados**

*Estudio granulométrico*

Los sedimentos han sido clasificados en función de la subdivisión establecida por Wentworth (1922) para las fracciones finas (arena, limo y arcilla), y los porcentajes de tamaños de grano han sido proyectados en el diagrama triangular propuesto por Folk (1970). El 97,5 % de las muestras superficiales recogidas en el estuario se clasifican como limos o limos arenosos, mientras que las restantes (RG- 1, RG- 2 y S-00-14), de tamaño de grano arena, corresponden a una barra de arena localizada en el canal principal en las proximidades de Villareal de Sto. Antonio.

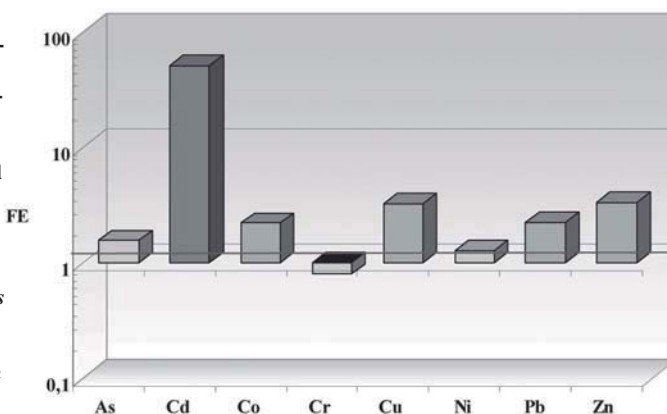
No se han observado grandes diferencias en la distribución de tamaño de grano para los diferentes submedios estudiados. Generalmente las muestras de zonas internas del estuario (canales mareales y llanuras de inundación) presentan mayores contenidos en arcillas y limos, mientras que la fracción arenosa se hace más abundante con la cercanía al área fuente (canal principal estuarino).

*Elementos mayores*

Los sedimentos se componen, dada su naturaleza siliciclástica, fundamentalmente por SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (74 %), presentando concentraciones medias de 58,19 % y 15,81 % respectivamente. Siguen a esta

**Fig. 3.- Factores medios de enriquecimiento para los elementos estudiados en el estuario del Guadiana utilizando como elemento de referencia el Cs. (FE en escala logarítmica).**

*Fig. 3.- Enrichment factors for the elements studied in the estuary using Cs as reference element. (FE values in logarithmic scale).*



asociación Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (6,07%), K<sub>2</sub>O (2,50%) y Na<sub>2</sub>O (2,43%), estando el resto de elementos analizados en concentraciones medias inferiores al 2%, llegando a valores de 0,07 % para el caso del MnO (Tabla I). En general la distribución de elementos mayores es muy homogénea para todo el estuario. Los valores que se desvían claramente de la media pertenecen a las muestras correspondientes a la barra fluvial arenosa localizada en el canal principal. Los canales mareales secundarios presentan un patrón característico de estos medios, con un descenso en la proporción de SiO<sub>2</sub> y un aumento de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, acorde con la distribución de tamaños de grano descrita anteriormente.

*Elementos traza*

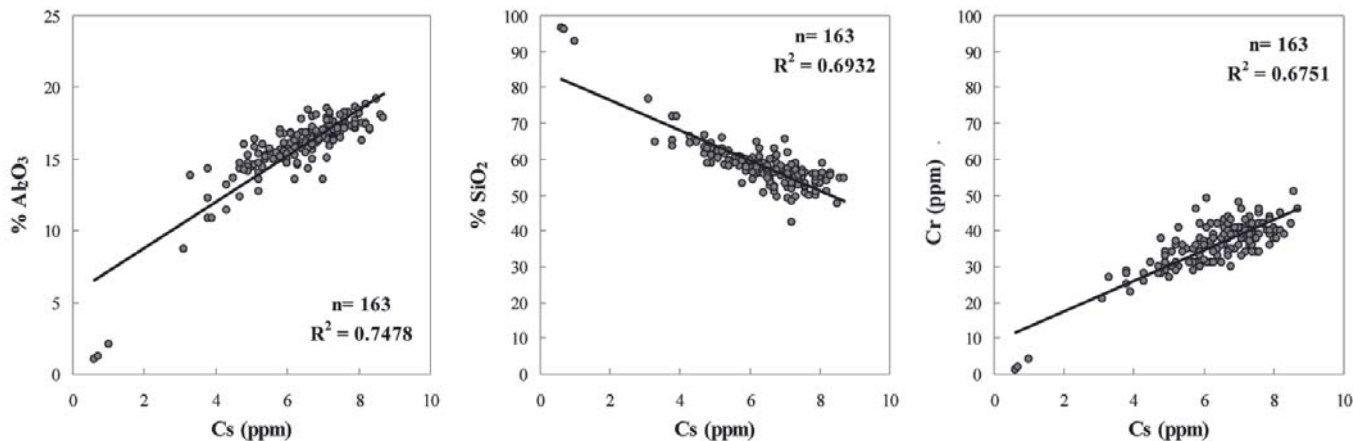
Las concentraciones más elevadas las presentan elementos como Ba, Zr, Zn, Sr, Rb, cuyos valores medios superan los 100 ppm. Estos altos valores se asocian a fragmentos de conchas para el caso de Sr y Rb, o a minerales pesados como circón, para el caso del Zr, muy abundantes en los sedimentos costeros adyacentes. Igualmente se han determinado elevadas concentraciones de elementos potencialmente contaminantes como Cu, Cr, Ni,

Pb, As y Cd (Tabla I). La distribución de elementos traza presenta en general un patrón similar al descrito para los mayores, sin embargo existen elementos que presentan máximos muy localizados que serán comentados en la descripción de los mapas de FE.

**Discusión de resultados**

El análisis de componentes principales ha puesto de manifiesto la existencia de dos grupos de elementos claramente diferenciados definidos por las altas correlaciones encontradas: 1) As, Cd, Cu, Pb y Zn presentan entradas al sistema de naturaleza antrópica, principalmente derivada de los procesos de AMD producidos en zonas internas de la cuenca, 2) Co, Cr, Ni, Fe, Al y Mn, están asociados a la fracción arcillosa de los sedimentos y parecen presentar en general un origen natural (Fig. 2).

A partir de los datos superficiales y el fondo regional normalizados en relación a Cs, para eliminar los efectos de las diferencias de tamaño de grano en las muestra, se han calculado los Factores de Enriquecimiento de As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn, estableciéndose 4 niveles de en-



**Fig. 4.- Ejemplos de relación lineal entre Cs y aluminio, sílice y Cr en las muestras superficiales de sedimentos del estuario del río Guadiana.**

*Fig. 4.- Examples of the lineal relation between Cs and alumina, silica and Cr in the superficial sediments samples of the Guadiana estuary.*

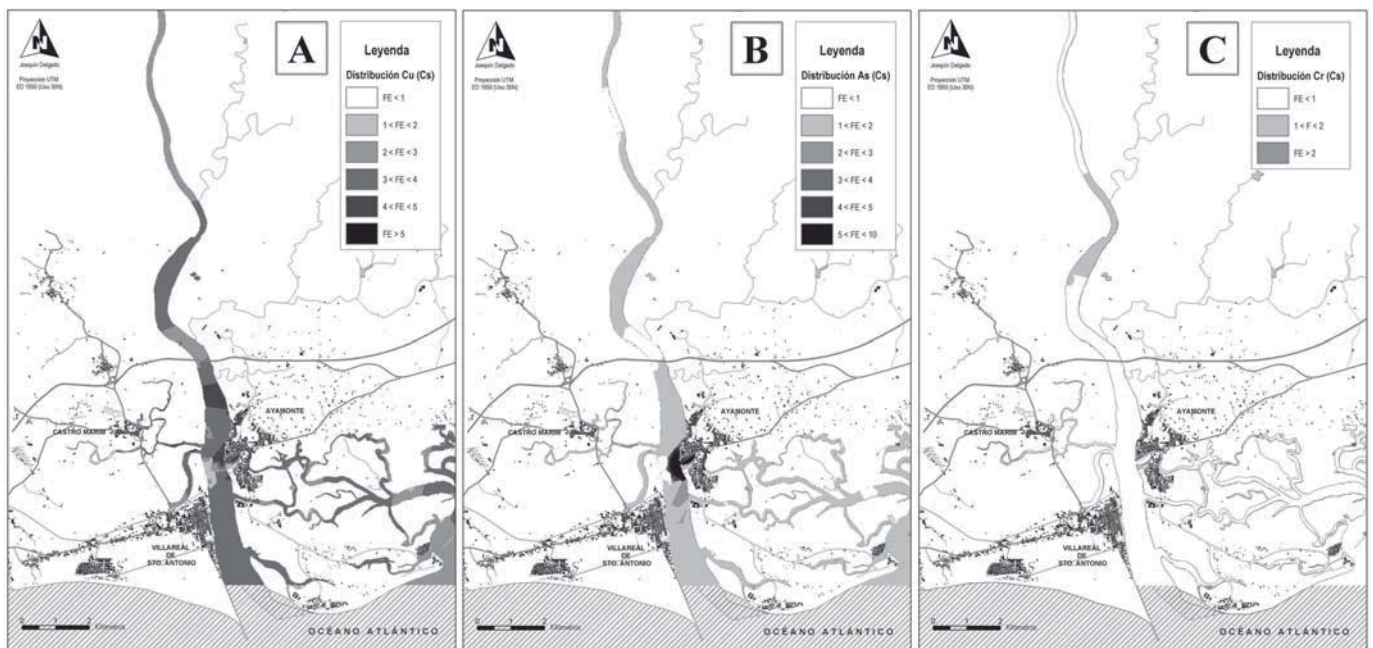


Fig. 5.- Mapas de distribución de FE en el estuario del río Guadiana: A) Distribución de Cu, B) Distribución de As y C) Distribución de Cr.

Fig. 5.- FE distribution maps in the Guadiana estuary: A) Cu distribution, B) As distribution, and C) Cr distribution.

riquecimiento con respecto al background: 1) Elementos empobrecidos ( $FE < 1$ ): Cr, 2) Elementos débilmente enriquecidos ( $1 < FE < 2$ ): As y Ni, 3) Elementos enriquecidos ( $2 < FE < 10$ ): Co, Cu, Pb y Zn, 4) Elementos fuertemente enriquecidos ( $FE > 10$ ): Cd (Fig. 3). Se optó por la utilización de Cs como normalizador ya que se asocia predominantemente a la fracción de tamaño arcilla (Lee y Cundy, 2001), lo cual se deduce de las correlaciones encontradas entre este elemento, la fracción arcilla de las muestras, y la mayoría de metales traza (Aloupi y Angelidis, 2001) (Fig. 4).

A partir del análisis espacial mediante Arcview 8.3 de los mapas de distribución de los factores de enriquecimientos, se han establecido tres asociaciones de elementos caracterizadas por diferentes fuentes de aporte, que a su vez se confirman en el análisis de componentes principales: 1) Cu, Pb: Distribución asociada a una contaminación «difusa» de origen minero (e.g. Fig. 5a), 2) As, Cd, y Zn: Distribución asociada a una contaminación «difusa» de origen minero y presencia de otros focos puntuales de contaminación (e.g. Fig. 5b), 3) Co, Cr y Ni: Distribución interpretada como de origen natural (e.g. Fig. 5c), que a excepción de Ni no presentan otras fuentes puntuales de contaminación.

## Conclusiones

Este estudio ha permitido poner de manifiesto la existencia de una contami-

nación en los sedimentos del estuario del Guadiana de origen «difuso» relacionada con el drenaje ácido de minas que se produce en zonas internas de la cuenca (Delgado *et al.*, 2006). Así mismo, a partir de los mapas de distribución de factores de enriquecimiento, se han establecido zonas de vulnerabilidad ambiental en el estuario del Guadiana donde se han encontrado importantes anomalías geoquímicas de los elementos traza con respecto a los valores de background. Estas zonas son: 1) Puerto deportivo y localidad de Ayamonte, zona relacionada con una anomalía de As; 2) Inmediaciones de las localidades de Ayamonte y Villareal de Sto. Antonio, con elevados factores de enriquecimiento de Cd; 3) Estero de Castro Marim, donde se aprecia una fuente de contaminación por Ni en el canal principal estuarino; y 4) Puerto de Ayamonte y Estero de Castro Marim, donde se registran importantes concentraciones de Zn.

## 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.

- Birch, G.F. (1996). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 42, 31-44.
- Cáceres, L. M. (1999). Geomorfología del sector occidental de la Depresión del Guadalquivir (Huelva). Tesis Doctoral, Univ. de Huelva, 255 p.
- Delgado, J., Melo, M. T. C. d., Sarmiento, A. M., Nieto, J. M. and Barrosinho, J. (2006). En: *34 Congress of International Association of Hydrogeologists. Groundwater present status and future task*, 437-438.
- Fletcher, W. (2004). *Holocene landscape history of southern Portugal*, Tesis Doctoral, Universidad de Cambridge, 317 p.
- Folk, R. L., Andrews, P. B. y Lewis, D. W. (1970). *New Zealand Journal of Geology and Geophysics*, 13, 937-968.
- Lee, S. V. y Cundy, A. B. (2001). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 53, 619-636.
- Lozano-Soria, O., Borrego, J., López-González, N. y Carro, B. (2005). *Geogaceta*, 38, 147-150.
- Spencer, K. L., Cundy, A. B. y Croudace, I. W. (2003). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 57, 43-54.
- Thuy, H. T. T., Tobschall, H. J. y An, P. V. (2000). *Environmental Geology*, 39, 733-740.
- Van Alsenoy, V., Bernard, P. y Van Grieken, R. (1993). *Science of the Total Environment*, 133, 153-181.
- Wentworth, C.K. (1922). *Journal of Geology*, 30, 377-392.