

# Estudio de los procesos de control geoquímico en sedimentos estuarinos mediante análisis factorial (estuario del río Tinto, SO de España)

Study of the geochemical control processes in estuarine sediments by means of factorial analysis (Tinto river estuary, SW Spain)

N. López-González, J. Borrego, B. Carro y O. Lozano-Soria

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

## ABSTRACT

It has been determined absolute concentrations of major and trace elements and granulometric composition of two vibracores in the Tinto river estuary. Fe oxy-hydroxide precipitation and its scavenging effect on metals is the main control process on the chemical composition of sediment. Factorial analysis of principal components allows recognizing four groups, the first one is composed by metals associated to  $Fe_2O_3$  and  $P_2O_5$  (Cr, Cu, Zn, Pb, Ni, As, Cd, U, Mn, Co and Se). The second one related Ba, Rb, Y, Zr, Th and Sc with  $K_2O$  and mud. The third group indicates the presence of phyllosilicates and heavy minerals, and is made up of Cr, Ni, Zr, Li, Be, Y and V. The last one, formed by CaO and Sr, represents the carbonate presence of biogenic origin.

Key words: Fe oxy-hydroxides, estuarine sediments, geochemistry, Tinto estuary, Spain.

Geogaceta, 37 (2005), 227-230  
ISSN:0213683X

## Introducción

La mayor parte de los metales de origen natural o antropogénico que se llegan a los estuarios, suele venir en disolución y son, inmediatamente, incorporados a la materia en suspensión en forma de compuestos organometálicos u otras fases minerales. Una vez que forman parte de la materia particulada en suspensión, son transportados por la columna de agua hasta que, finalmente, se incorporan a los sedimentos (Stecko y Bendell-Young, 2000). El estuario del río Tinto está afectado por la combinación de procesos de mezcla ácida y salina, que ocasionan profundas modificaciones en los procesos de transferencia de elementos traza y metales, desde las fases disueltas a la materia en suspensión y desde esta a los sedimentos (Braungardt *et al.*, 2003). Todas estas modificaciones se reflejan en las características geoquímicas del sedimento y su estudio, permite establecer marcadores geoquímicos que son muy útiles en el estudio de la evolución temporal de las condiciones ambientales en los sistemas estuarinos.

En este trabajo se realizará un estudio de las características geoquímicas de los sedimentos holocenos del estuario del Río Tinto, ya que puede aportar una va-

liosa información sobre el comportamiento de los metales y otros elementos traza en sistemas estuarinos afectados por drenajes ácidos, sobre todo si tenemos en cuenta que dicho estuario ha estado afectado por este tipo de aportes desde hace al menos 3200 años BP (Leblanc *et al.*, 2000; Davis *et al.*, 2000).

## Localización

Las desembocaduras de los ríos Tinto y Odiel constituyen un sistema estuarino que se conoce como Ría de Huelva, que se sitúa en el sector noroccidental del Golfo de Cádiz (Fig. 1). Las aguas del Tinto son extremadamente ácidas ( $pH < 3$ ) ya que el cauce de este río drena los materiales volcanosedimentarios de la Faja Pirítica Ibérica, que constituye el mayor depósito de sulfuros masivos de Europa, con más de  $10^9$  toneladas de piritita. En este distrito minero se encuentran abundantes sulfuros de metales base (Zn, Cu, Pb) asociados a otros metales traza (Cd, As, Tl, Sn, Hg, Ag y Au). Los primeros episodios de contaminación por metales pesados se han observado en sedimentos antiguos de hace 2530 años BP (Leblanc *et al.*, 2000) y fueron originados por la actividad minera realizada en la cabecera del río Tinto en tiempos Pre-Ro-

manos (Davis *et al.*, 2000), durante la denominada "Edad del Cobre".

El estuario del río Tinto se caracteriza por presentar bajos valores de  $pH (< 4)$  junto con elevadas cantidades de hierro, sulfatos y metales pesados disueltos en sus aguas. Los sedimentos superficiales de este estuario presentan elevadas concentraciones de Fe (9-19,4 %) y metales

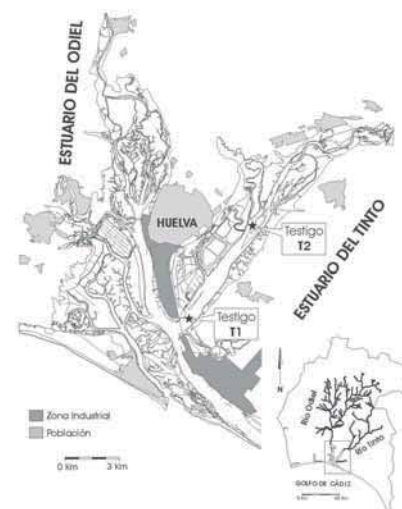


Fig. 1.- Localización de los testigos T1 y T2 en el estuario del río Tinto.

Fig. 1.- Cores T1 and T2 local setting in the Tinto river estuary.

pesados, como Cu (457-1859 ppm), Zn (542-1389 ppm) y Pb (836-1861 ppm), procedentes de las descargas fluviales y de los vertidos industriales (Borrego *et al.*, 2002).

**Muestreo y metodología analítica**

Para este estudio se han recogido 2 testigos, utilizando el método descrito por Lanesky *et al.* (1979), el primero de ellos en el sector marino y el segundo en el sector central del estuario del río Tinto (Fig. 1). El muestreo de los testigos se ha realizado en intervalos de 40 cm en los que se han tomado los 0,5 cm superiores, obteniéndose 8 muestras en el testigo T1 de 308 cm de longitud, y 9 muestras en el T2 de 349 cm de largo. Las muestras seleccionadas se secaron a 60 °C y posteriormente se tamizaron en una columna con luces de 2 y 0,063 mm, para separar la fracción arenosa del fango, cuyo contenido en limo y arcilla se analizó con un contador de partículas Coulter.

Para el análisis químico del sedimento, se pulverizaron las muestras en un mortero de ágata y se tomaron 2 g. El proceso de digestión consistió en la adición de 10 ml de HF y 2 ml de HCl en un vaso de teflón durante 24 h en una placa a 150 °C. Posteriormente, la solución se evaporó hasta quedar completamente seca y se extrajo con 3 ml de HNO<sub>3</sub> al 1%, este proceso se repitió y se volvió a extraer con 3 ml de HCl. Finalmente, se resuspendió con 100 ml de HNO<sub>3</sub> al 1,5%. La determinación de elementos mayores se ha realizado mediante Espectrometría de Absorción Atómica. Para los elementos Traza se ha empleado Espectrometría de Masas (ICP-MS) en los Servicios Centrales de la Universidad de Huelva.

**Resultados**

*Síntesis de Litofacies*

El estudio de los testigos T1 y T2 ha permitido distinguir 4 litofacies principales (Fig. 2):

*SGo*. Se caracteriza por presentar acumulaciones de fragmentos de conchas (*Ostrea* y *Cerastoderma*) en una matriz fangosa. Esta litofacies solo aparece en el tramo inferior del testigo T1 y corresponde al depósito de barras submareales en canales estuarinos de alta energía bajo condiciones abiertas (Borrego, 1992).

*SGc*. Aparece en finas capas centimétricas y está constituida por acumulaciones de *Cerastoderma* en una matriz fangosa. Solo se ha observado en la zona inferior del testigo T2 y se interpreta como depósitos residuales (*lag*) de pequeños canales.

*Mm*. Formada por arcilla limosa masiva de color gris con bioturbación y fragmentos de conchas dispersos. Esta litofacies ocupa la mayor parte del testigo T2 y corresponde a un depósito de canal somero de baja energía colonizado por infauna, típico de zonas internas del estuario (Borrego, 1992).

*Ml*. Está formada por limo arcilloso laminado y bioturbado, con altos contenidos en materia orgánica y fragmentos de conchas dispersos. Aparece siempre en la parte superior de ambos testigos, disminuyendo su potencia desde las zonas externas (T1) hacia las internas (T2) del estuario. Es un depósito de baja energía que tiene lugar en canales mareales someros con una importante actividad biológica (Borrego, 1992).

*Características Geoquímicas*

Para establecer las relaciones entre las características granulométricas y geoquímicas de los sedimentos, se ha realizado un análisis factorial de componentes principales sobre las 34 variables analizadas en este trabajo (Tabla I). Este tipo de análisis estadístico permite establecer

el origen de cada elemento, en función del nivel de asociación que presente respecto a los demás, y de esta forma, determinar los factores que controlan su comportamiento geoquímico en el sistema estuarino.

En este trabajo, a los factores de la matriz de correlación se les ha aplicado el método de rotación varimax (Kaiser, 1985). Este tipo de rotación, simplifica las columnas de la matriz factorial haciendo que los valores tiendan a 0 o a 1. De esta forma se maximiza la varianza de los factores y se minimizan el número de variables que muestran valores de carga elevados por cada factor, siendo su interpretación más sencilla.

De esta forma se han obtenido 3 factores (Fig. 3), que explican el 73,5% de la varianza total, representando cada uno de ellos el 28,3% (Factor I), el 22,2% (Factor II) y el 23% (Factor III).

El primer factor (F-I) presenta valores positivos altos (> 0,5) para Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Cr, Cu, Zn, Pb, Ni, As, Cd, U, Mn, Co y Se, y negativos con SiO<sub>2</sub>.

En el segundo factor (F-II), aparecen con una alta carga positiva K<sub>2</sub>O, Ba, Rb,

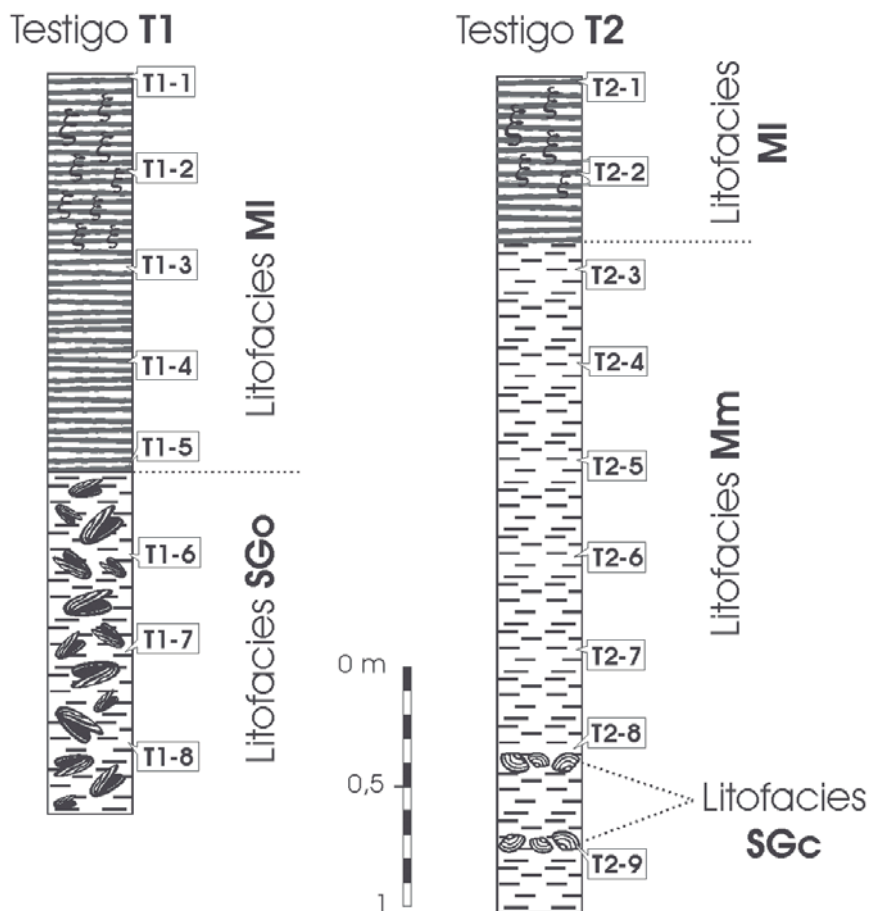


Fig. 2.- Secuencia litológica de los testigos estudiados (explicación en el texto).

Fig. 2.- Lithologic sequence of the studied cores (explanation in text).

	Testigo T1			Testigo T2		
	Media	Máximo	Mínimo	Media	Máximo	Mínimo
<b>Mayores (%)</b>						
SiO <sub>2</sub>	60,52	70,64	51,03	56,46	61,50	50,16
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,95	13,30	8,98	12,79	16,25	9,83
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,31	12,99	2,87	6,14	13,70	4,31
CaO	2,86	5,68	1,36	3,26	5,27	0,88
MgO	1,57	2,23	0,77	1,59	1,97	1,42
Na <sub>2</sub> O	3,76	6,86	2,18	3,83	5,33	2,28
K <sub>2</sub> O	1,74	2,03	1,43	2,16	2,31	2,04
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,14	0,32	0,04	0,13	0,29	0,10
<b>Traza (ppm)</b>						
Cr	70,9	95,9	29,0	81,0	97,1	68,6
Cu	683,6	970,0	73,0	650,8	1709,9	222,8
Zn	1307,4	4123,0	65,0	568,3	2537,8	119,0
Pb	82,8	143,0	24,0	72,0	170,2	39,4
Ni	26,4	35,0	10,0	30,9	42,4	24,7
Ba	195,5	234,0	130,0	265,4	329,3	209,6
As	173,3	441,0	22,0	117,5	375,6	37,0
Rb	44,6	52,0	31,6	70,7	82,2	53,2
Sr	94,6	181,0	48,0	103,8	176,1	55,5
Y	13,6	19,6	9,0	19,5	22,5	15,4
Zr	119,4	159,0	72,0	159,0	177,5	138,0
Cd	1,0	3,1	0,1	0,6	2,5	0,1
Th	4,8	6,9	3,6	7,3	8,1	6,1
U	2,8	8,3	1,6	2,5	4,6	1,7
Li	46,4	58,5	26,6	60,9	83,0	53,3
Be	1,7	2,2	0,7	2,1	3,1	1,8
Sc	8,8	11,6	5,4	12,6	13,9	10,6
Ti	3976,4	5320,2	2548,4	4691,3	5965,4	4099,7
V	107,3	146,8	46,5	123,6	168,1	101,1
Mn	396,2	605,8	181,4	312,2	362,2	261,8
Co	23,4	41,7	6,4	17,9	31,1	11,4
Se	1,2	1,7	0,6	1,4	2,0	0,9
<b>Granulometría (%)</b>						
Arena	41,1	49,0	28,0	3,9	12,5	0,7
Limo	27,7	31,2	21,9	53,2	58,6	47,5
Arcilla	31,2	42,7	22,9	42,9	50,4	35,2
Fango	58,9	72,0	51,0	96,1	99,3	87,5

Tabla I.- Valores medios, máximos y mínimos de elementos mayores y traza, y características granulométricas de los sedimentos en los testigos T1 y T2.

Table I.- Mean, maximum a minimum values of major and trace elements concentrations and granulometric characteristics of sediments from the T1 and T2 cores.

Y, Zr, Th, Sc, Se y el contenido en fango, mientras que SiO<sub>2</sub> presenta una carga negativa moderada y muy negativa (< -0,5) el contenido en arena.

Por último, el tercer factor (F-III), relaciona con altos valores positivos a MgO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, Cr, Ni, Zr, Li, Be, Ti y V, y con valores negativos elevados a CaO y Sr.

### Interpretación

A partir de los valores obtenidos mediante el análisis factorial (Fig. 3), se han

establecido los siguientes factores de control sobre las características geoquímicas de los sedimentos en el estuario del río Tinto:

El **Factor I** (28,3%), hace referencia al fuerte control que ejercen los oxihidróxidos de hierro y los complejos orgánicos de Fe sobre la precipitación de P, As y otros metales pesados concentrados en las fases disuelta y particulada. El proceso por el que se extrae As y otros elementos de la columna de agua se denomina *scavenging* y ha sido observado en

otros estuarios altamente contaminados (Kitts *et al.*, 1994). Este proceso suele implicar al Fe, en forma de oxihidróxidos o complejos orgánicos, y tiene lugar sobre la superficie activa de la materia en suspensión. En el estuario del río Tinto este efecto de *scavenging* ha sido demostrada por Elbaz-Poulichet *et al.* (2000) y observado por Galán *et al.* (2003) en sedimentos de los ríos Tinto y Odiel.

El grupo de elementos que relaciona este factor (F-I), muestra un bajo nivel de correlación con el fango y una relación negativa con la sílice, lo que indica que las condiciones dinámicas del medio no ejercen un control significativo sobre ellos, primando en su comportamiento otras condiciones ambientales como el pH, el potencial redox o la salinidad. Por tanto, se puede decir que el mecanismo de *scavenging* de los oxihidróxidos de Fe y complejos orgánicos de Fe, es el principal factor de control sobre la geoquímica de los sedimentos del estuario.

El **Factor II** (22,2%), se caracteriza por presentar altas relaciones de fango, Rb y Sc, lo que indica la presencia de minerales de la arcilla derivados, probablemente, de la alteración de feldespatos (Szefer *et al.*, 1999). En sentido opuesto a este grupo, se encuentra la fracción arenosa, por lo que se pueden establecer dos tendencias mutuamente excluyentes. Según esto, dicho factor representa el control físico que ejerce el medio sedimentario sobre la selección del sedimento en función de su tamaño de grano.

El **Factor III** (23%), representa la separación de dos grupos litológicos. Por un lado, los elementos de origen biogénico (Ca y Sr), representados por fragmentos de conchas, y por otro, los elementos terrígenos, fundamentalmente filosilicatos y minerales pesados. El alto valor de carga que presenta el V, sugiere la posible presencia de compuestos orgánicos, ya que se trata de un elemento con un pronunciado carácter biofílico (Szefer *et al.*, 1999). Los metales pesados asociados con este factor (Cr, Cu, Ni) se encuentran adsorbidos sobre minerales de arcilla o formando parte de compuestos orgánicos.

### Conclusiones

El análisis factorial de componentes principales de los elementos analizados en los testigos permite reconocer cuatro grupos. El primero, está formado por los metales asociados al Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y al P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Cr, Cu, Zn, Pb, Ni, As, Cd, U, Mn, Co y Se).

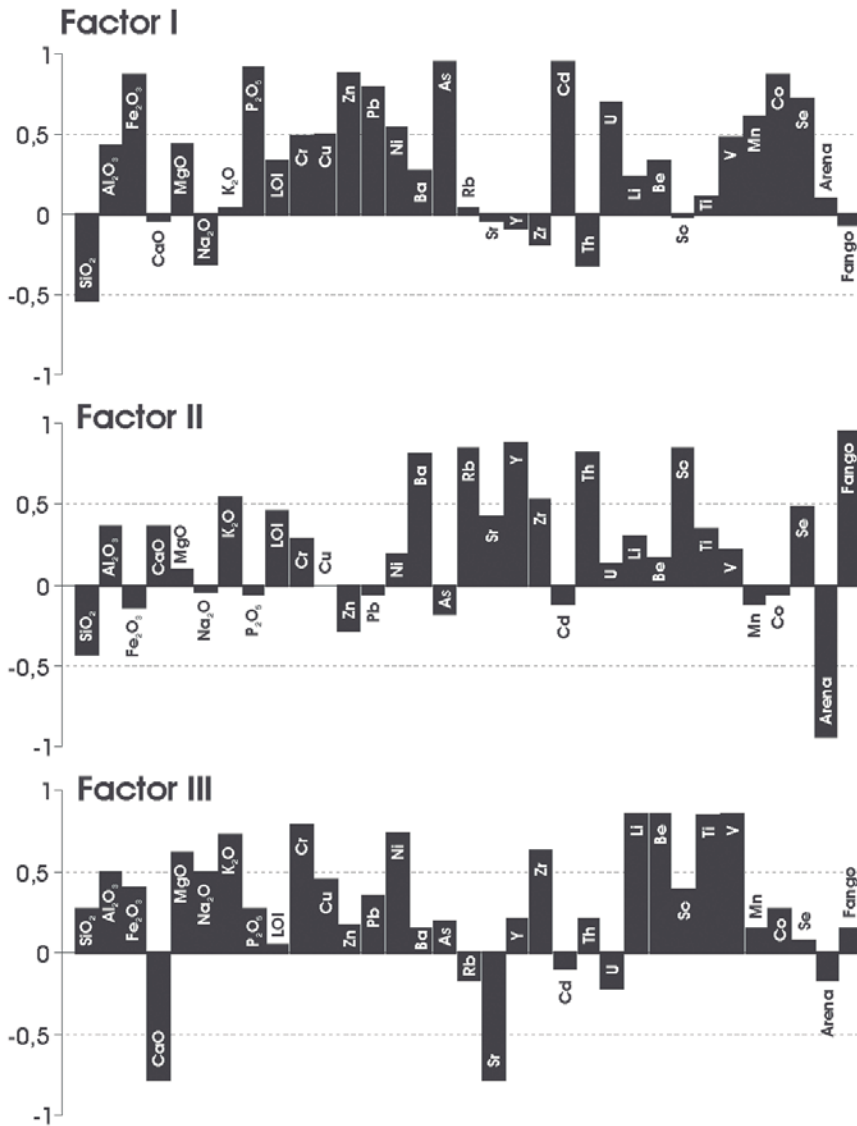


Fig. 3.- Representación de los tres Factores obtenidos mediante el análisis factorial de componentes principales sobre los datos composicionales de los testigos.

Fig. 3.- Loading plots of the three principal factors obtained by factorial analysis of principal components based on core compositional data.

El segundo grupo está integrado por Ba, Rb, Y, Zr, Th y Sc que aparecen asociados con el fango y el K<sub>2</sub>O. El tercero, está constituido por Cr, Ni, Zr, Li, Be, Y y V, y está relacionado con la presencia de filosilicatos y minerales pesados. Finalmente, el último grupo, estaría formado por CaO y Sr, que representan la presencia de carbonatos de origen biogénico.

Estos cuatro grupos indican que la composición geoquímica de los sedimentos del estuario está fuertemente controlada por los procesos de scavenging y la precipitación de oxi-hidróxidos de Fe, sobre los que se adsorben los metales pesados que se transportan por el estuario.

**Agradecimientos**

Este trabajo ha sido financiado por el proyecto DGICYT PB93-1205, el Plan Nacional R y D, el proyecto REN2002-03979 y la Consejería de Educación y Ciencia de la Junta de Andalucía (PAI RNM-276). Se agradece especialmente la colaboración de la Autoridad Portuaria de Huelva.

**Referencias**

Borrego, J. (1992). *Sedimentología del estuario del río Odiel (Huelva, S.O. España)*. Tesis Doctoral, Univ. Sevilla, 296 p.

Borrego, J., Morales, J. M., de la Torre, M. L. y Grande, J. A. (2002). *Environmental Geology*, 41, 785-796.

Braungardt, C. B., Achterberg, E. P., Elbaz-Poulichet, F. y Morley, N. (2003). *Applied Geochemistry*, 18, 1757-1771.

Davis, R. A. Jr., Welty, A. T., Borrego, J., Morales, J. A., Pendón, J. G. y Ryan, J. G. (2000). *Environmental Geology*, 39, 1107-1116.

Elbaz-Poulichet, F., Dupuy, C., Cruzado, A., Velasquez, Z., Achterberg, E. P. y Braungardt, C. B. (2000). *Water Research*, 34, 3222-3230.

Galán, E., Gómez-Ariza, J. L., González, I., Fernández-Caliani, J. C., Morales, E. y Giraldes, I. (2003). *Applied Geochemistry*, 18, 409-421.

Kaiser, H. F. (1985). *Psychometrika*, 23, 187-200.

Kitts, H. T., Millawarsd, G. E., Ebdon, L. y Morris, A. W. (1994). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 39, 157-172.

Lanesky, D. E., Logan, B. W., Brown, R. G. y Hine, A. C. (1979). *Journal of Sedimentary Petrology*, 39, 655-657.

Leblanc, M., Morales, J. A., Borrego, J. y Elbaz-Poulichet, E. (2000). *Economic Geology*, 95, 655-662.

Stecko, J. R. P. y Bendell-Young, L. I. (2000). *Applied Geochemistry*, 15, 753-775.

Szefer, P., Glasby, G. P., Stuben, D., Kusak, A., Geldon, J., Berner, Z., Neumann, T. y Warzocha, J. (1999). *Chemosphere*, 39, 2785-2798.