

PRIMERAS EVIDENCIAS DE CONTAMINACIÓN HISTÓRICA EN EL PARQUE NACIONAL DE DOÑANA (SO DE ESPAÑA)

[First evidences of historical pollution in the Doñana National Park (SW Spain)]

María Isabel CARRETERO (*)

Manuel POZO (**)

Francisco GÓMEZ TOSCANO (***)

Francisco RUIZ (****)

Manuel ABAD (****)

María LUZ GONZÁLEZ REGALADO (****)

Joaquín RODRÍGUEZ VIDAL (****)

Luis Miguel CÁCERES (****)

Antonio TOSCANO (****)

María Ana BAPTISTA (*****)

Pablo SILVA (*****)

Eric FONT (*****)

(*): Departamento de Cristalografía, Mineralogía y Química Agrícola. Universidad de Sevilla. Profesor González García, 1. 41012 Sevilla, España

(**): Departamento de Geología y Geoquímica. Universidad Autónoma de Madrid. 28049 Madrid, España

(***): Departamento de Historia I. Universidad de Huelva. Avda, Tres de Marzo, s/n. 21071 Huelva, España

(****): Departamento de Geodinámica y Paleontología. Universidad de Huelva. Avda, Tres de Marzo, s/n. 21071 Huelva, España

(*****) : Centro de Geofísica da Universidade de Lisboa. 1749-016-Lisboa, Portugal

(FECHA DE RECEPCIÓN: 2009-12-10) (FECHA DE ADMISIÓN:)
BIBLID [0211-8327 (2009) 46 (1); 65-74]

RESUMEN: El estudio de un testigo continuo obtenido en el Parque Nacional de Doñana ha permitido esbozar la evolución paleoambiental (marisma, transgresión flandriense, lagoón abierto, canal finalizador, tsunamis) de este sector durante el Holoceno medio. Se presenta una propuesta de fondo geoquímico para el Parque, procedente de sedimentos no contaminados depositados con anterioridad a las primeras actividades arqueometalúrgicas de la zona.

Palabras clave: Evolución, Geoquímica, Doñana, SO España.

ABSTRACT: The analysis of a continuous core collected in the Doñana National Park permits to draw the palaeoenvironmental evolution (marsh, Flandrian transgression, open lagoon, ebb-tide channel, tsunamis) of this sector during the Middle Holocene. A geochemical background is proposed, based on unpolluted sediments deposited previously to the first metallurgical activities of this area.

Key words: Evolution, Geochemistry, Doñana, SW Spain.

INTRODUCCIÓN

Los estuarios son ecosistemas complejos que precisan de estudios pluridisciplinarios para su evaluación ambiental. Entre ellos, son importantes los análisis geoquímicos para detectar posibles impactos derivados de efluentes industriales, agrícolas, residuos urbanos o actividades mineras (RUIZ-FERNÁNDEZ *et al.*, 2002; ACHTERBERG *et al.*, 2003; CASTRO *et al.*, 2007). Estos análisis cobran especial interés si un estuario determinado contiene Parques Nacionales, Reservas de la Biosfera u otras áreas que deben ser especialmente protegidas en razón de su biodiversidad (TAGGARD *et al.*, 2006).

Para evaluar su grado de contaminación geoquímica, se utilizan estándares internacionales (TUREKIAN & WEDEPOHL, 1961) o bien valores de referencia procedentes de sedimentos no contaminados de la misma zona (JONES *et al.*, 2003). En este último caso, es usual la obtención de un fondo geoquímico regional o local a partir de testigos continuos (RUIZ *et al.*, 1998).

En este trabajo, se analiza la evolución paleoambiental y geoquímica del sector meridional del Parque Nacional de Doñana. Los resultados obtenidos se compararán con las actividades mineras milenarias acaecidas en la zona y se intentarán proponer posibles aplicaciones.

ÁREA DE ESTUDIO

1. EL PARQUE NACIONAL DE DOÑANA

La desembocadura del río Guadalquivir está conformada por un amplio estuario (1.800 km²), parcialmente protegido por flechas litorales. En su sector suroccidental se encuentra el Parque Nacional de Doñana (~55.000 ha), una

Reserva de la Biosfera que incluye las últimas marismas y humedales costeros relativamente poco degradados del sistema.

Los estudios sobre su evolución durante el Pleistoceno superior y Holoceno se han centrado en la cronología de fases de progradación y erosión (ZAZO *et al.*, 1994; GOY *et al.*, 1996; DABRIO *et al.*, 1999), facies sedimentarias (POZO *et al.*, 2008) o en su evolución paleoambiental, con especial atención al registro de eventos de alta energía (RUIZ *et al.*, 2004, 2005).

Una de las primeras descripciones de este litoral fue realizada por el romano Estrabón en su obra *Geographica*, escrita entre los años 29 BC y 7 BC. Este cronista refiere la presencia de un lagoón (*Lacus Ligustinus*) que se situaba en el sector meridional del estuario del río Guadalquivir. Esta paleogeografía fue confirmada cuarenta años después por el cronista hispano Mela en su obra *De Chorographia* (GARCÍA BELLIDO, 1987).

2. BREVE SÍNTESIS DE LAS ACTIVIDADES MINERAS HISTÓRICAS EN EL SUROESTE DE ESPAÑA

Los aportes fluviales del Parque Nacional de Doñana proceden básicamente del río Guadalquivir y del río Guadiana, uno de sus afluentes. El área de drenaje de este último incluye parte de la Faja Pirítica Ibérica, una de las provincias metalogénicas más importantes de Europa Occidental, con grandes yacimientos de sulfuros polimetálicos (> 2.000 Mt; MELLADO *et al.*, 2006) que han sido explotados en más de 200 minas abiertas.

El inicio de la Edad de los Metales marca también el comienzo de la minería en esta zona (PÉREZ MACÍAS, 1998). A finales de la Edad de Bronce (~3200-2800 BP), la actividad económica del sector meridional de la provincia de Huelva estaba centrada en tres territorios bien definidos (GÓMEZ TOSCANO, 2006): el entorno de la actual ciudad de Huelva, las proximidades de la localidad de Niebla y el centro minero de Aznalcóllar, con diversos asentamientos próximos entre sí ubicados en las riberas del río Guadiana (Fig. 1). Algunos de estos últimos se encontraban situados sobre las mineralizaciones y debieron convertirse poco a poco en focos productores o explotadores de metales (GÓMEZ TOSCANO, 2002).

Durante esta época y la posterior explotación romana (siglo I), la minería estaba orientada a la extracción de metales preciosos y cobre (TORNOS, 2008). No obstante, el auge minero se producirá entre finales del siglo XIX y la primera mitad del siglo XX, con una extracción masiva de metales por empresas mineras inglesas.

METODOLOGÍA

El estudio realizado se centra en la parte superficial (30 m) de un testigo continuo obtenido por el Instituto Geológico y Minero de España en el Palacio de Las Nuevas, situado al sur del Parque Nacional de Doñana (Fig. 1: PLN). En un análisis preliminar, se diferenciaron las principales facies

sedimentarias y sus características visuales más patentes. En una segunda etapa, se obtuvieron 15 muestras de las distintas facies, que fueron subdivididas para los diferentes tipos de análisis.

1. TAMAÑO DE GRANO Y REGISTRO PALEONTOLÓGICO

Dado el predominio de las facies detríticas, la descripción litológica se ha completado con análisis granulométricos adicionales. La granulometría fue determinada mediante tamizado para las fracciones más groseras ($>100\text{ }\mu\text{m}$). Las fracciones menores a $100\text{ }\mu\text{m}$ se analizaron mediante fotosedimentación (MicromeriticsR SediGraph 5100 ET). Además, se analizó el registro paleontológico, tanto de macrofauna como de microfauna, para intentar deducir la evolución paleoambiental de los sedimentos contenidos en el testigo.

2. GEOQUÍMICA

Los análisis químicos de algunos elementos mayoritarios y traza fueron efectuados por Activation Laboratories (Ontario, Canadá). Las concentraciones fueron determinadas mediante análisis de activación neutrónica (Al_2O_3 , As), espectrometría de plasma inducido por láser (Fe_2O_3 , Ag, Cu, Pb) o técnicas mixtas (Zn). La calibración se basa en el análisis de más de 30 materiales de referencia. Los límites de detección son: Fe_2O_3 (0,01%); Al_2O_3 (0,01%); Ag (0,3 ppm); As (3 ppm); Cu (1 ppm); Pb (3 ppm); Zn (0,1 ppm).

3. DATACIONES

Se han realizado 4 dataciones de ^{14}C en Beta Analytic Laboratories (Miami, USA). Los datos fueron calibrados con la versión 5.0.1 del programa CALIB, con el efecto reservorio sugerido por SOARES (2008) para esta área. Los resultados finales corresponden a las edades calibradas usando intervalos de dos desviaciones típicas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

1. DESCRIPCIÓN E INTERPRETACIÓN PALEOAMBIENTAL DEL TESTIGO PLN

La base del testigo PLN está constituida por limos arcillosos con restos de raíces, un alto contenido orgánico, niveles ricos en óxidos de Fe, raros ejemplares de gasterópodos dulceacuícolas y escasos especímenes del ostrácodo *Cyprideis torosa*. Estas características indicarían un depósito en un medio de marismas pluvio-fluviales a mareales, con episodios alternantes de desecación e inundación (Pozo *et al.*, 2008).

Estos depósitos finos están cubiertos por arenas finas amarillas pobremente clasificadas con un alto contenido bioclástico, representado por bivalvos (p. e., *Acanthocardia tuberculata*, *Glycymeris glycymeris*) y

ostrácodos salobres (*Cyprideis torosa*) y marinos (*Aurila convexa*, *Urocythereis oblonga*). Ello indicaría un aporte sedimentario procedente de los medios infralitorales adyacentes, donde estos microorganismos son frecuentes (RUIZ *et al.*, 1997). La edad de una muestra situada inmediatamente por encima del techo de estos depósitos indicaría que este aporte podría coincidir con el nivel máximo de la transgresión flandriense en esta área (~7000-6500 BP; ZAZO *et al.*, 1994), que ocasionó la inundación de los estuarios del sector suratlántico español.

Los 25 m superiores del testigo están formados básicamente por limos arcillosos y/o arenosos. La escasa macrofauna está constituida por fragmentos de bivalvos (sobre todo *Ostrea*) y gasterópodos (*Rissoa*, *Hinia*). Este registro limitado contrasta con la abundancia de ostrácodos, con numerosos ejemplares de *Cyprideis torosa*, *Leptocythere castanea* y *Loxococoncha elliptica* en el tramo inferior. En el Mediterráneo, estas especies

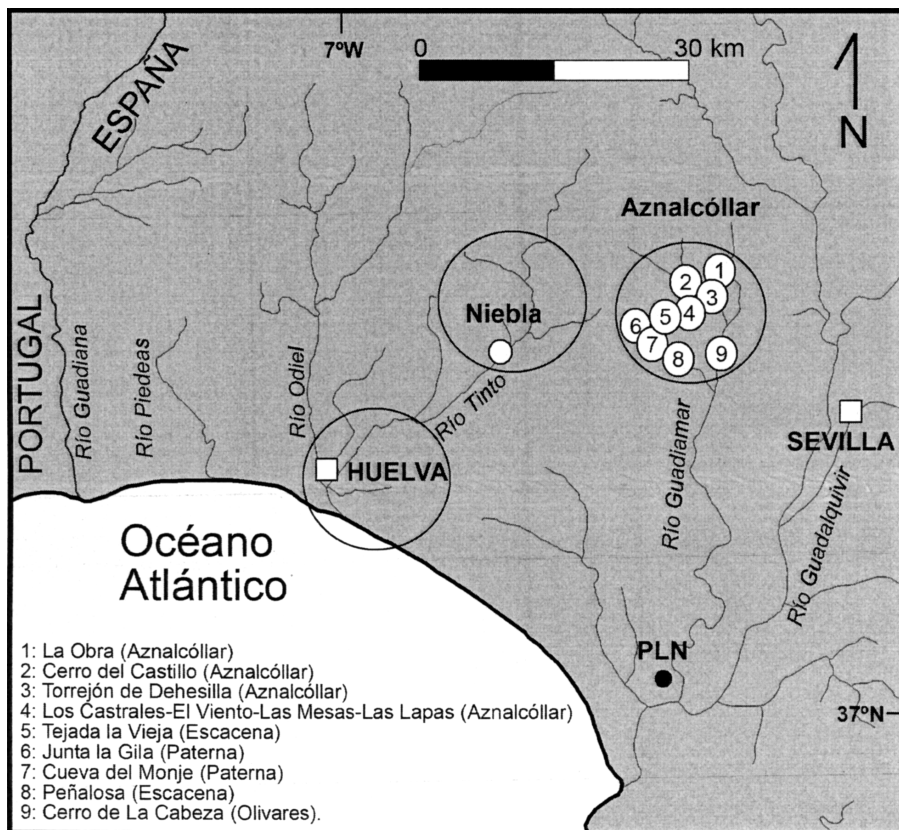


Figura 1. Localización del testigo PLN y de algunos de los asentamientos relacionados con las actividades mineras (1-9) en el entorno del Parque Nacional de Doñana hacia los 3.000 años BP (modificado de GÓMEZ TOSCANO, 2006).

son representativas de lagoons salobres actuales con conexión marina (RUIZ *et al.*, 2006). La densidad y diversidad disminuyen hacia el techo, con un progresivo incremento de *Leptocythere*. Ello indicaría una transición desde un lagoon abierto a medios someros semiconfinados (p. e., canales finalizadores; RUIZ *et al.*, 2000).

Esta transición es interrumpida por dos capas erosivas de arenas limosas con un importante contenido bioclástico (–11,4 a –9 m; –1,8 a la superficie). Estos niveles presentan una base erosiva y una distribución granulométrica bimodal. Los bioclastos se concentran en el tramo inferior de las capas y son bastante más raros en su parte superior. Dominan los bivalvos marinos (*Venerupis decussatus*), en tanto que la diversidad de ostrácodos es mayor en la capa basal. Estos caracteres aparecen también en depósitos tsunamigénicos observados en el Parque Nacional de Doñana (RUIZ *et al.*, 2004; 2005).

En su conjunto, el testigo PLN incluye evidencias de la transgresión flandriense y del cierre posterior de un lagoon, inicialmente con conexión marina. Esta evolución confirmaría los datos históricos descritos anteriormente por los cronistas romanos e hispanos.

2. GEOQUÍMICA Y MINERÍA

La evolución geoquímica del testigo PLN permite diferenciar dos fases temporales, de acuerdo con las dataciones obtenidas (Fig. 2). En una primera fase (~ > 4.000 años BP), los valores de los distintos óxidos y elementos medidos presentan cierta homogeneidad (Fe₂O₃: 3,9-4,8%; Al₂O₃: 9-11%; Ag: < 0,4 ppm; As: 10-17 ppm; Cu: 15-20 ppm; Pb: < 20 ppm; Zn: 55-70 ppm).

Los valores de Fe₂O₃ y Al₂O₃ son similares a los obtenidos en sedimentos no contaminados del estuario de los ríos Tinto y Odiel, en tanto que los elementos traza presentan valores similares o levemente superiores (RUIZ *et al.*, 1998). En consecuencia, los valores medios de las muestras PLN-1 y PLN-3 a PLN-8 podrían ser usados como un fondo geoquímico para las arcillas y los limos del Parque Nacional de Doñana, que constituyen más del 90% del registro sedimentario holoceno de esta zona (ZAZO *et al.*, 1999; SALVANY *et al.*, 2001; RUIZ *et al.*, 2004, 2005).

En una segunda etapa (4.000-3.000 años BP), se aprecia un incremento notable en las concentraciones de la mayoría de los elementos analizados, excepto el As (Fe₂O₃: ~ 5%; Al₂O₃: 11-13%; Ag: 0.4 ppm; Cu: 30-40 ppm; Pb: 30-60 ppm; Zn: 70-80 ppm). Este periodo coincide con las primeras evidencias de arqueometalurgia en las proximidades de Aznalcóllar, que irían encaminadas a la extracción de cobre y plata (TORNOS, 2008). En consecuencia, parece razonable deducir que los incrementos medidos en los sedimentos coetáneos del testigo PLN responden al transporte de estos metales, desde las explotaciones situadas en la cuenca del drenaje del río Guadimar (algunas de ellas incluidas en la Fig. 1) hasta el antiguo lagoon que ocupaba el sector meridional del actual Parque Nacional de Doñana.

Primeras evidencias de contaminación histórica en el Parque Nacional de Doñana (SO de España)

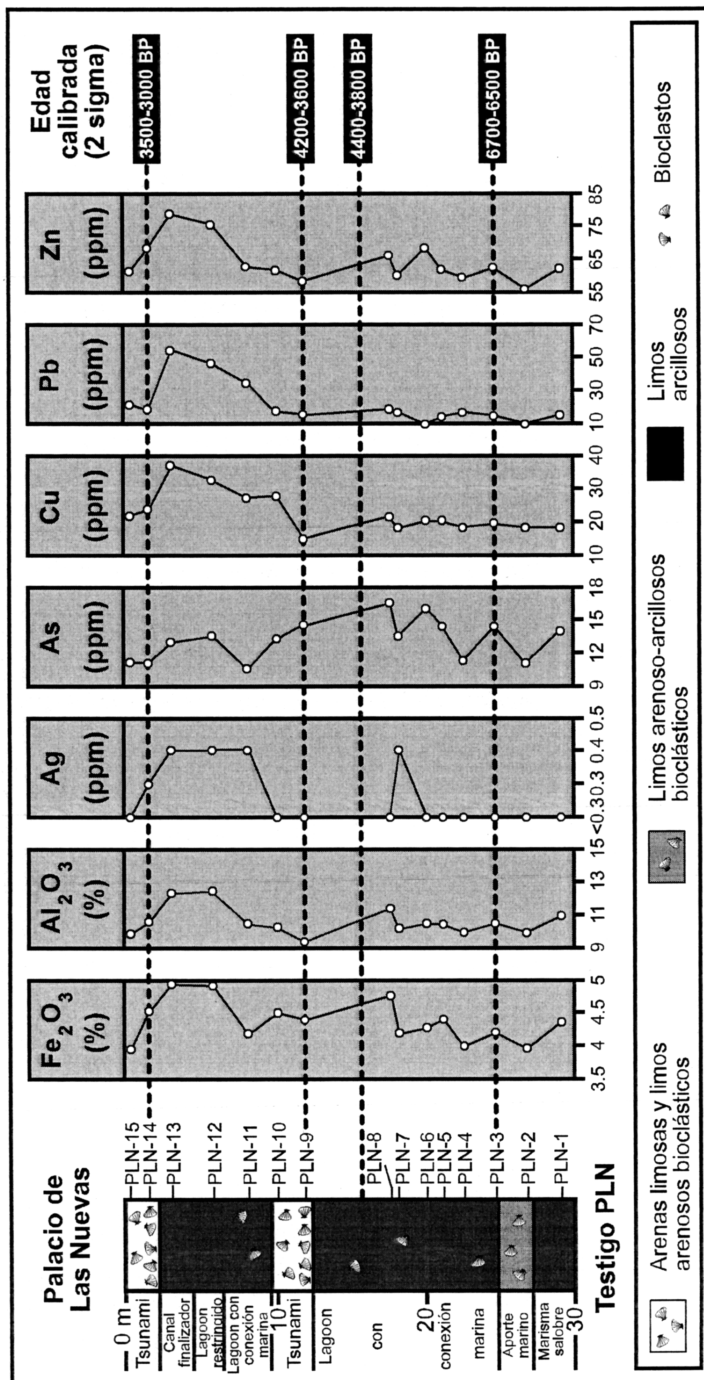


Figura 2. Litología, geoquímica, evolución paleoambiental y edad del testigo PLN.

3. POSIBLES APLICACIONES

Algunas de las posibles aplicaciones de los resultados de este estudio son las siguientes:

a) Fondo geoquímico. Puede permitir la evaluación de la contaminación geoquímica de los sedimentos actuales del Parque Nacional de Doñana, mediante la aplicación de índices de polución ambiental o enriquecimiento (p. e., MÜLLER, 1981).

b) Evolución geoquímica del Parque Nacional de Doñana. La aplicación de este fondo geoquímico a otros testigos puede ser de utilidad para detectar nuevas épocas de contaminación histórica en el Parque y su entorno.

c) Re-evaluación del desastre de Aznalcóllar (1998) y su incidencia en el estuario del río Guadalquivir.

CONCLUSIONES

El estudio geológico pluridisciplinar de los sedimentos presentes en un testigo continuo obtenido en el sur del Parque Nacional de Doñana ha permitido esbozar la evolución de este sector durante el Holoceno medio (7.000-3.000 BP). Esta evolución incluye un periodo inicial transgresivo (máximo flandriense) y una evolución regresiva posterior, con una transición (lagoon abierto a canal finalizador) periódicamente interrumpida por tsunamis.

El análisis geoquímico ha permitido detectar las primeras evidencias históricas de contaminación metálica en el Parque (> 3.000 años BP), en directa relación con el inicio de la arqueometalurgia en el entorno de Aznalcóllar. El contenido en elementos traza de sedimentos previos a esta fase podría ser utilizado como fondo geoquímico para diversos estudios de la zona.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por los proyectos CTM2006-06722/MAR y CGL2006-01412, así como por tres Grupos de Investigación de la Junta de Andalucía (RNM-238, RNM-293 y RNM-349). Es una contribución a los proyectos IGCP 495 y 526.

BIBLIOGRAFÍA

- ACHTERBERG, E. P.; HERZL, V. M. C.; BRAUNGARDT, C. B. & MILLWARD, G. E. (2003): Metal behaviour in an estuary polluted by acid mine drainage: the role of particulate matter. *Env. Pollut.*, **121**: 283-292.
- CASTRO, P., VALIELA, I. & FREITAS, H. (2007): The use of sedimentary % C, %N, d15N, and Pb concentrations to assess historical changes in anthropogenic influence on Portuguese estuaries. *Env. Pollut.*, **147**: 706-712.
- DABRIO, C. J.; ZAZO, C.; LARIO, J.; GOY, J. L.; SIERRO, F. J.; BORJA, F. & FLORES, J. A. (1999): Sequence stratigraphy of Holocene incised valley fills and coastal evolution in the Gulf of Cádiz (southern Spain). *Geol. Mijnb.*, **77**: 23-281.
- GARCÍA BELLIDO, A. (1987): *La España del siglo primero de nuestra era* (según P. Mela y C. Plinio). Espasa Calpe, Madrid, 744 pp.
- GÓMEZ TOSCANO, F. (2002): La ocupación protohistórica entre el Guadiana y el Guadalquivir: del mito a la realidad. *SPAL*, **11**: 151-159.
- GÓMEZ TOSCANO, F. (2006): El final de la Edad de Bronce entre el Guadiana y el Guadalquivir. Síntesis histórico-arqueológica según las más recientes evidencias. *Sonderd. Madrid. Mitteil.*, **47**: 24-42.
- GOY, J. L.; ZAZO, C.; DABRIO, C. J.; LARIO, J.; BORJA, F.; SIERRO, F. J. & FLORES, J. A. (1996): Global and regional factors controlling changes of coastlines in southern Iberia (Spain) during the Holocene. *Quat. Sci. Rev.*, **15**: 773-780.
- JONES, B. G.; CHENHALL, B. E.; DEBRETSION, F. & HUTTON, A. C. (2003): Geochemical comparisons between estuaries with non-industrialised and industrialised catchments: the Huon and Derwent River Estuaries, Tasmania. *Austral. J. Earth Sci.*, **50**: 653-667.
- MELLADO, D.; GONZÁLEZ CLAVIJO, E.; TORNOS, F. & CONDE, C. (2006): Geología y estructura de la Mina de Río Tinto (Faja Pirítica Ibérica, España). *Geogaceta*, **40**: 231-234.
- MÜLLER, G. (1981): Die Schwermetallbelastung der Sedimente des Neckars und seiner Nebenflüsse: eine Bestandsaufnahme. *Chem. Zeit.*, **105**: 157-164.
- PÉREZ MACÍAS, J. A. (1998): *Las Minas de Huelva en la Antigüedad*. Servicio de Publicaciones, Diputación Provincial de Huelva, 234 pp.
- POZO, M.; CARRETERO, M. I.; RUIZ, F.; RODRÍGUEZ VIDAL, J.; CÁCERES, L. M. & ABAD, M. (2008): Caracterización mineralógica de facies sedimentarias de edad Pleistoceno superior-Holoceno en el Parque Nacional de Doñana (Huelva). Implicaciones paleoambientales. *Geotemas*, **10**: 953-956.
- RUIZ, F.; ABAD, M.; GALÁN, E.; GONZÁLEZ, I.; AGUILÁ, I.; OLÍAS, M.; GÓMEZ ARIZA, J. L.; CANTANO, M. (2006): The present environmental scenario of El Melah Lagoon (NE Tunisia) and its evolution to a future sabkha. *J. African Earth Sci.*, **44**: 289-302.
- RUIZ, F.; GONZÁLEZ-REGALADO, M. L.; BACETA, J. I. & MUÑOZ, J. M. (2000): Comparative ecological análisis of the ostracod faunas from low-and high-polluted southwestern Spanish estuaries: a multivariate approach. *Mar. Micropal.*, **40**: 345-376.
- RUIZ, F.; GONZÁLEZ-REGALADO, M. L.; BORREGO, J.; MORALES, J. A.; PENDÓN, J. G. & MUÑOZ, J. M. (1998): Stratigraphic sequence, elemental concentrations and heavy metal pollution in Holocene sediments from the Tinto-Odiel Estuary, southwestern Spain. *Env. Geol.*, **34**: 270-278.

- RUIZ, F.; GONZÁLEZ-REGALADO, M. L. & MUÑOZ, J. M. (1997): Multivariate analysis applied to total and living fauna: seasonal ecology of recent benthic ostracoda off the North Cadiz Gulf Coast (SW Spain). *Mar. Micropal.*, **31**: 183-203.
- RUIZ, F.; RODRÍGUEZ-RAMÍREZ, A.; CÁCERES, L. M.; RODRÍGUEZ VIDAL, J.; CARRETERO, M. I.; ABAD, M.; OLÍAS, M. & POZO, M. (2005): Evidence of high-energy events in the geological record: Mid-Holocene evolution of the southwestern Doñana National Park (SW Spain). *Palaeogeog., Palaeoclimat., Palaeoecol.*, **229**: 212-229.
- RUIZ, F.; RODRÍGUEZ-RAMÍREZ, A.; CÁCERES, L. M.; RODRÍGUEZ VIDAL, J.; CARRETERO, M. I.; CLEMENTE, L.; MUÑOZ, J. M.; YÁÑEZ, C. & ABAD, M. (2004): Late Holocene evolution of the southwestern Doñana National Park (Guadalquivir Estuary, SW Spain): a multivariate approach. *Palaeogeog., Palaeoclimat., Palaeoecol.*, **204**: 47-64.
- RUIZ-FERNÁNDEZ, A. C.; HILLAIRE-MARCEL, C.; GHALEB, B.; SOTO-JIMÉNEZ, M. & PÁEZ-OSUNA, F. (2002): Recent sedimentary history of anthropogenic impacts on the Culiacan River Estuary, northwestern Mexico: geochemical evidence from organic matter and nutrientes. *Env. Pollut.*, **118**, 365-377.
- SALVANY, J. M.; MEDIAVILLA, C.; MANTECÓN, R. & MANZANO, M. (2001): Geología del Valle del Guadamar y áreas colindantes. *Bol. Geol. Min., vol. especial*: 57-68.
- SOARES, A. M. M. (2008): Radiocarbon dating of marine samples from Gulf of Cadiz. *Abstracts Annual Conference IGCP 495*, Faro, Portugal: 6-7.
- TAGGART, M. A.; FIGUEROLA, J.; GREEN, A. J.; MATEO, R.; DEACON, C.; OSBORN, D. & MEHARG, A. A. (2006): After the Aznalcóllar mine spill: Arsenic, zinc, selenium, lead and copper levels in the livers and bones of five waterfowl species. *Env. Res.*, **100**: 349-361.
- TORNOS, F. (2008): La Geología y Metalogenia de la Faja Pirítica Ibérica. *Macla*, **10**: 13-23.
- TUREKIAN, K. K. & WEDEPOHL, K. H. (1961): Distribution of the elements in some major units of the Earth crust. *Bull. Geol. Soc. America*, **72**: 175-192.
- ZAZO, C.; DABRIO, C. J.; GONZÁLEZ, J. Á.; SIERRO, F. J.; YLL, E. I.; GOY, J. L.; LUQUE, L.; PANTALEÓN-CANO, J.; SOLER, V.; ROURE, J. M.; LARIO, J.; HOYOS, M. & BORJA, F. (1999): The record of the later glacial and interglacial periods in the Guadalquivir marshlands (Mari López drilling, SW Spain). *Geogaceta*, **26**: 119-122.
- ZAZO, C.; GOY, J. L.; HILLAIRE-MARCEL, C.; DABRIO, C. J.; BELLOUMINI, G.; IMPROTA, S.; LARIO, J.; BARDAJÍ, T. & SILVA, P. G. (1994): Holocene sequence of sea-level fluctuations in relation to climatic trends in the Atlantic-Mediterranean linkage coast. *J. Coast. Res.*, **10**: 933-945.