

Universidad de Huelva

Departamento de Geología



Estudio de marcadores ambientales sedimentarios y geoquímicos en los sedimentos del estuario de los ríos Tinto y Odiel

**Memoria para optar al grado de doctora
presentada por:**

Nieves María López González

Fecha de lectura: 14 de julio de 2009

Bajo la dirección de los doctores:

**José Borrego Flores
Juan Antonio Morales González**

Huelva, 2010

ISBN: 978-84-92679-56-0

D.L.: H 28-2010

ESTUDIOS DE MARCADORES AMBIENTALES
SEDIMENTARIOS Y GEOQUÍMICOS
EN LOS SEDIMENTOS DEL ESTUARIO
DE LOS RÍOS TINTO Y ODIEL



Departamento de Geología
Universidad de Huelva
Julio de 2009

Nieves López-González
Tesis Doctoral

ESTUDIO DE MARCADORES AMBIENTALES SEDIMENTARIOS Y GEOQUÍMICOS EN LOS SEDIMENTOS DEL ESTUARIO DE LOS RÍOS TINTO Y ODIEL

Memoria de Tesis presentada para optar al grado de
Doctora en Geología por la Universidad de Huelva

Nieves López-González

DIRECTORES

Dr. José Borrego Flores
Departamento de Geología

Dr. Juan Antonio Morales González
Departamento de Geología



**Departamento de Geología
Facultad de Ciencias Experimentales
Universidad de Huelva**

Julio de 2009

Motivo de la cubierta (National Geographic 2008, vol. 22, nº 6)
Delantera, río Tinto antes de su llegada al estuario
Trasera, junto a la confluencia del estuario de los
ríos Tinto y Odiel

A Elvira y Gume

A Manu

El tiempo y la marea ni se paran ni esperan

Proverbio anónimo

El mar dará a cada hombre una esperanza, como los sueños al dormir

Cristobal Colón

Todo lo que somos es el resultado de lo que pensamos

Buda

Proyectos y financiación

Este trabajo se ha realizado gracias a una beca FPU (AP2001-0879) del Ministerio de Educación y Ciencia (MEC). Los proyectos que han financiado los resultados de esta memoria han sido: el Grupo de Geología Costera de la Junta de Andalucía (PAI RNM-276), los proyectos PB93-1205 (DGCICYT), REN2002-03979/MAR y CTM2006-08298/MAR del Plan Nacional de Ciencia y Tecnología (CICYT), el Plan de Calidad Ambiental del Entorno de la Ría de Huelva (AMB1999-1778E), el Plan propio de la Universidad de Huelva mediante una beca de apoyo a la investigación.

Agradezco a la Facultad de Ciencias Experimentales y a los Departamentos de Geología y Geodinámica y Paleontología de la Universidad de Huelva, la infraestructura y el apoyo material prestado para la realización de esta Tesis Doctoral.

Agradecimientos

Cuando por fin se termina una Tesis y empezamos a completar esos últimos detalles, que al final son los que mira todo el mundo, nos encontramos con los agradecimientos, que nunca se saben como empezar ni terminar, y en los que siempre se tiene la sensación de que se olvida alguien. Me gustaría agradecer tantas cosas a tanta gente que lo mejor que puedo hacer es empezar y daros ese trocito de mi corazón que os pertenece.

En primer lugar, quisiera agradecer a mis directores, José Borrego y Juan Antonio Morales todo el esfuerzo, ánimo y empeño que han puesto para la realización de esta Tesis. Gracias Pepe por enseñarme a pensar de otra forma y por abrir mi mente a todas esas “raras” posibilidades que podemos encontrar en los sedimentos. Gracias Teniente por mostrarme la sedimentología de una forma útil y divertida, y por hacerme adorar a los ripples que tantas alegrías me han dado.

Quería agradecer a Richard Davis el haberme recibido cuando era una pipiola que apenas se defendía con el inglés y mostrarme las maravillas que nos depara la naturaleza con su visión tan positiva del mundo.

Gracias a Bea y Jesús de la Rosa, por su apoyo incondicional y su ayuda en cualquiera de las vicisitudes que me han surgido durante estos años de Tesis.

Al personal de los SCI+D quería agradecer su disponibilidad y colaboración en el análisis de algunas de las muestras de esta Tesis.

Gracias a tod@s mis amig@s y precari@s, porque a pesar de habernos visto todos estos años, durante tantas horas y en circunstancias tan variopintas, seguimos siendo una gran familia con la que podemos contar para lo que haga falta y con la que, a pesar de la distancia, cuando nos vemos es como si hubiéramos estado juntos el día anterior.

Gracias Berta por estar siempre, para lo bueno y lo malo, cuidando de que nuestro pequeño mundo siguiera girando.

Gracias a ti Monterde, con el que empecé toda esta historia, que me animaste tanto y me diste tantas ilusiones para trabajar en este mundillo, siempre dispuesto a echar una mano tanto en el trabajo como en la vida cotidiana.

Gracias a mis niñas, Olivia, Irene, Mercedes, Inma, con las que he pasado todos los momentos inimaginables a lo largo de estos años de trabajo y amistad, y con las cuales todo este esfuerzo ha sido más llevadero.

A Carlos, Manu, Juan, a Antonio Jiménez, mis amores, gracias a vosotros que habéis conseguido que ir cada día a trabajar se convirtiera en un momento estupendo, por no perder nunca esos ánimos y buen humor, por inyectarme toda la energía matutina que he necesitado.

Muchas gracias Alberto por enseñarme a entender como hacer felices a los ordenadores y evitar que te den sorpresas de última hora, por hacer que todos esos años compartiendo piso hayan sido tan felices y llenos de pequeñas aventuras, relajación y buenas comilonas.

Gracias a M^a Ángeles, Susana, Rafa, Felipe, con los comenzó esta etapa de mi vida y que han conseguido, después de mucho esfuerzo, empezar eso que llaman la vida después de la Tesis.

No tengo palabras para daros las gracias a vosotros, Cinta y Juaqui, ya que vuestra amistad es lo mejor que me llevo de estos años y espero que siga así muuuuuucho más. Gracias por estar siempre dispuestos a compartir el trabajo y los conocimientos, las alegrías y desayunos, lo material y lo abstracto, todo! no os podéis imaginar cuanto os quiero.

Gracias a Agüi y Migue, con los que he compartido tantas cosas y que han sufrido todas mis evoluciones y locuras. Gracias por no haberme fallado nunca, por acogerme con tanto cariño, por dejarme saber que pase lo que pase, siempre estaréis para darme un abrazo y una dosis de feromonas.

Gracias a vosotras, Paty y Maripi, las dos mujeres de mi vida, que me conocen mejor que nadie y aún así me siguen queriendo. Gracias por hacer de mi vida una experiencia que compartir con vosotras y no perder ese punto de locura que nos sale cuando nos juntamos.

Gracias a Ruud por sus ánimos y ayuda para mejorar, pacientemente, mis conocimientos en ese idioma que nos trae a todos de cabeza. Thanks for being as good friend as partner.

Gracias a mis compañeros de trabajo, campaña, desayuno y solecito. A mi Desi por esa complicidad y por contagiarme sus ganas de disfrutar de las cosas. A mis dos preciosidades, Miriam y Patri, por todo su cariño y paciencia con esta cabecita loca. A Tomas, por abrirme al mundo y compartir conmigo parte de todo lo que hay en esa mente. A Luismi, por su alegría cotidiana y sus ganas de seguir avanzando en todo lo que se pueda. A Victor, por confiar en mí y enseñarme todo un mundo de posibilidades, por darme ese nombre tan cariñoso que ahora utiliza todo el mundo. Gracias por recibirme cada día con una sonrisa y compartir todo vuestro rodaje en el mundo de la geología marina con esta chica de aguas someras.

A Manolo y Tere, a Chari, mis padres adoptivos, que me han dando tantos buenos momentos, tanto cariño, tanto apoyo, tanto de todo, que no sé como agradecerles el haberme hecho sentir tan querida y comprendida.

A mi Paquito, a mi tía Aurelia, a Pili y Ramón, a Paco, Dolo y Curro, por todos esos buenos momentos que hemos vivido y los que nos quedan por vivir. Gracias por poner una chispa de luz en mi interior.

Gracias a Elena, esa paciente amiga que ha conocido lo mejor y peor de mi durante todos estos años, por compartir conmigo sus inquietudes, aunque a veces le costase, y por escuchar las mías, aunque me pusiera pesada. Gracias por acompañarme y animarme, por ser tan cariñosa y generosa sin pedir nunca nada a cambio.

Gracias a Raquel por enseñarme que la vida tiene otras cosas, por darme su amistad incondicional, por compartir su alegría, fuerza, energía y otras cosas que es mejor no comentar...Gracias guapa! por ser tan estupenda y no dejar nunca que los problemas nos hagan infelices.

A mis padres Elvira y Gume, que después de tantos años y tantos cambios siguen esperando lo mejor de mi, y a los que solo les importa mi felicidad. Gracias por apoyarme en todas las cosas que he intentado, hayan sido acertadas o no, y por escuchar todos mis quebraderos de cabeza con un buen vinito y un pescaito.

Y a ti Manu, porque sin tu presencia esta vida no sería tan interesante, y sin tu apoyo jamás habría terminado esta Tesis.



He sentido como ruge el mar
y la tierra abrirse de par en par...

No me iré mañana
no sin alguien mas que conocer
No me iré mañana
no sin antes algo mas que ver

Antonio Vega

Estudio de marcadores ambientales sedimentarios y geoquímicos en los sedimentos del estuario de los ríos Tinto y Odiel

ÍNDICE

CAPÍTULO I. SÍNTESIS	1-40
1. Introducción y estructura de la Tesis	3
2. Objetivos	6
3. Conceptos Generales	7
3.1. Contenido en metales de los sedimentos	8
3.2. Efecto del drenaje ácido sobre los metales en estuarios	9
3.3. Propiedades químicas y fraccionamiento de tierras raras	9
3.3.1. <i>Medio marino</i>	
3.3.2. <i>Sistemas fluviales y estuarinos</i>	
3.3.3. <i>Ambientes acuáticos de características ácidas</i>	
4. Zona de estudio: el estuario de los ríos Tinto y Odiel	15
4.1. Localización del estuario	15
4.2. Geología de la cuenca de drenaje	18
4.3. Evolución Holocena del sistema estuarino	21
4.4. La contaminación minera e industrial del sistema Tinto-Odiel	22
5. Muestreo y Metodología	24
5.1. Muestreo	24
5.1.1. <i>Escala reciente: sedimentos superficiales</i>	
5.1.2. <i>Escala a corto plazo</i>	
5.1.3. <i>Escala a medio plazo</i>	
5.2. Metodología	26
5.2.1. <i>Análisis granulométrico</i>	
5.2.2. <i>Tratamientos geoquímicos</i>	
5.2.3. <i>Análisis químicos</i>	
5.2.4. <i>Dataciones</i>	
6. Bibliografía	30
CAPÍTULO II. Variación estacional de las características texturales en los sedimentos intermareales del estuario de los ríos Tinto y Odiel (SO España)	41-49
<i>López-González, N., Morales, J.A., Borrego, J., Carro, B., 2006. Geogaceta 40, 291-294.</i>	
Abstract	43
1. Introducción y localización	43
2. Muestreo y metodología	44
3. Variación estacional de la textura del sedimento	44
3.1. Estuario del río Tinto	45
3.2. Estuario del río Odiel	46
3.3. Canal del Padre Santo y Subsistema Punta Umbría	48
4. Interpretación dinámica	49
Agradecimientos	49
Referencias	49

CAPÍTULO III. Variación de los contenidos en carbono orgánico, inorgánico y azufre en los sedimentos del estuario de los ríos Tinto y Odiel (SO España) 51–59
López-González, N., Borrego, J., Morales, J.A., Carro, B., 2006. Geogaceta 40, 295–298.

Abstract	53
1. Introducción	53
2. Localización	54
3. Metodología	54
4. Variación estacional del contenido en carbono y azufre	54
4.1. Estuario del río Tinto	55
4.2. Estuario del río Odiel	56
4.3. Canal del Padre Santo y Subsistema Punta Umbría	57
5. Relación entre carbono orgánico y azufre (C/S)	58
Agradecimientos	59
Referencias	59

CAPÍTULO IV. Discrepancy on rare earth fractionation patterns in estuarine sediments as a consequence of acid mine drainage: A case study of SW Spain 61–74
López-González, N., Morales, J.A., Borrego, J. (en preparación). Marine Pollution Bulletin.

Abstract	63
1. Introduction	63
2. Regional setting	64
3. Methodology	65
3.1. Sediment traps	65
3.2. Water pH and chlorinity	66
3.3. Grain size analysis	66
3.4. Geochemical analysis	66
3.4.1. Chemical extraction and analysis	
3.4.2. Organic carbon and sulfur	
4. Results and discussion	67
4.1. Hydrochemical zonation of the estuary	67
4.2. Sedimentary features	67
4.3. Hydrochemical influence on REE fractionation	68
4.4. Discrepancy on REE fractionation patterns	69
5. Conclusions	70
Acknowledgements	71
References	71

CAPÍTULO V. Metal Fractionation in oxic sediments of an estuary affected by acid mine drainage (South-Western Spain) 75–87
López-González, N., Borrego, J., Carro, B., Lozano-Soria, O., 2006. Estuarine, Coastal and Shelf Science 68, 297–304 (doi:10.1016/j.ecss.2006.01.020)

Abstract	77
1. Introduction	77
2. Regional setting	78
3. Materials and methods	78

4. Results and discussion	80
4.1. Dominant grain size fraction and organic matter content	80
4.2. Total metal concentration	80
4.3. Fe and trace metal concentration and fractionation	82
4.3.1. Iron	
4.3.2. Copper	
4.3.3. Zinc	
4.3.4. Arsenic	
4.3.5. Cadmium	
4.3.6. Lead	
Acknowledgements	86
References	86

CAPÍTULO VI. Geochemical signature as paleoenvironmental markers in Holocene sediments of the Tinto River Estuary (Southwestern Spain) 89–104
Borrego, J., López-González, N., Carro, B., 2004. Estuarine, Coastal and Shelf Science 61, 613-641 (doi:10.1016/j.ecss.2004.07.004)

Abstract	91
1. Introduction	91
2. Regional setting	92
3. Materials and methods	93
3.1. Sampling and analytical methodology	93
3.2. Statistical analysis	94
4. Results and discussion	94
4.1. Sedimentary facies	94
4.1.1. Oyster shell gravel (SGo)	
4.1.2. Clam shell gravel (SGc)	
4.1.3. Massive mud (Mm)	
4.1.4. Laminated mud (Ml)	
4.2. Geochemical characteristics	96
4.2.1. Enrichment factors, Fe and trace elements concentration in the cores	
4.2.2. Relationship between variables	
5. Conclusions	101
Acknowledgements	102
References	102

CAPÍTULO VII. Geochemistry of rare-earth elements in Holocene sediments of an acidic estuary: environmental markers (Tinto River Estuary, South-Western Spain). 105–117
Borrego, J., López-González, N., Carro, B., Lozano-Soria, O., 2004. Journal of Geochemical Exploration 3, 119-129 (doi:10.1016/j.gexplo.2005.05.002)

Abstract	107
1. Introduction	107
2. Regional setting	108
3. Sampling and analytical methodology	109
4. Results and discussion	110
4.1. Facies	110

4.1.1. <i>Mud (M)</i>	
4.1.2. <i>Shell Gravel (SG)</i>	
4.2. REE contents and NASC-normalized patterns	110
4.3. Vertical evolution of the (La/Gd) _{NASC} and (La/Yb) _{NASC} ratios in the cores	112
5. Conclusions	116
Acknowledgements	116
References	116

CAPÍTULO VIII. Geochemical variations in estuarine sediments: provenance and environmental changes (Southern Spain) 119–132

López-González, N., Borrego, J., Ruiz, F., Carro, B., Lozano-Soria, O., Abad, M., 2006. Estuarine, Coastal and Shelf Science 67, 313-320 (doi:10.1016/j.ecss.2005.11.028)

Abstract	121
1. Introduction	121
2. The Odiel estuary	122
3. Methods	123
4. Results	124
4.1. Lithological description	124
4.2. Geochemical análisis	124
4.2.1. <i>Major elements</i>	
4.2.2. <i>Trace elements</i>	
5. Depositional history and environmental changes	127
6. Conclusions	129
Acknowledgements	130
References	130

CAPÍTULO IX. Origin of the anomalies in light and middle REE in sediments of an estuary affected by phosphogypsum wastes (South-Western Spain) 133–147

Borrego, J., López-González, N., Carro, B., Lozano-Soria, O., 2004. Marine Pollution Bulletin 49, 1045-1053 (doi:10.1016/j.marpolbul.2004.07.009)

Abstract	135
1. Introduction	135
2. Study site	136
3. Sampling and analytical methods	137
4. Results and discusión	138
4.1. Contents of trace elements and REE in surficial sediment	138
4.2. Contents of trace elements and REE in cores	140
4.3. Relationship between REE and trace elements in surficial sediments and cores	141
4.4. NASC-normalized patterns, (La/Gd) _{NASC} and (La/Yb) _{NASC} ratios in surficial sediments and cores	143
5. Conclusions	145
Acknowledgements	145
References	145

CAPÍTULO X. Conclusiones 149–152

CAPÍTULO I

**SÍNTESIS: Estudio de marcadores ambientales sedimentarios
y geoquímicos en los sedimentos del estuario de los ríos
Tinto y Odiel**

ESTUDIO DE MARCADORES AMBIENTALES SEDIMENTARIOS Y GEOQUÍMICOS EN LOS SEDIMENTOS DEL ESTUARIO DE LOS RÍOS TINTO Y ODIEL

1. Introducción y Estructura de la Tesis

El estuario de los ríos Tinto y Odiel ha sido estudiado desde muchos puntos de vista, principalmente relacionados con la importancia de su contenido en metales, que han hecho de este sistema uno de los más contaminados del mundo (Nelson y Lamothe, 1993; Borrego et al., 2002; Sáinz et al., 2004). El conocimiento que se tiene de la situación ambiental de este estuario es bastante amplio, ya que se ha determinado, en diferentes ocasiones, el contenido en metales pesados tanto del agua y como de los sedimentos (Nelson y Lamothe, 1993; Van Geen et al., 1997; Ruiz et al., 1998; Hudson-Edwards et al., 1999; Elbaz-Poulichet y Dupuy, 1999; Leblanc et al., 2000; Borrego et al., 2002; Achterberg et al., 2003; Braungardt et al., 2003; Grande et al., 2003; Sáinz et al., 2004), así como la forma en la que dichos metales se encuentran asociados en los sedimentos fluviales y estuarinos (Fernández-Caliani et al., 1997; Hudson-Edwards et al., 1999; Morillo et al., 2002; Galán et al., 2003).

La evolución Holocena del relleno sedimentario del estuario, desde la última pulsación de la transgresión Flandriense, ha sido caracterizada por diversos autores (Borrego et al., 1999; Dabrio et al., 2000), junto con el análisis de las asociaciones de facies (Borrego, 1992; Borrego et al., 1995; Pendón y Morales, 1997; Pendón et al., 1998; Borrego et al., 2000), el contenido microfaunístico en diferentes condiciones ambientales (González-Regalado et al., 1996; Ruiz et al., 1997; Ruiz et al., 2004; Ruiz et al., 2005; Ruiz et al., 2008) y otros aspectos

relacionados con las características hidrodinámicas e hidroquímicas de este sistema (Elbaz Poulichet et al., 1999; Braungardt et al., 1998; Sáinz, 1999, Davis et al., 2000; Grande et al., 2000, 2003; Borrego et al., 2002; Sáinz et al., 2002, 2003; Sánchez-España et al., 2005; Olías et al., 2005, Sarmiento, 2008; Cánovas, 2008).

Recientemente, se están llevando a cabo estudios sobre bacterias y otros organismos extremófilos (López-Archilla et al., 2001; Zettler et al., 2002; Sabater et al., 2003; González-Toril et al., 2003; Aguilera et al., 2006), en relación con la extrema acidez y alto contenido en metales de las aguas fluviales. Un aspecto bastante novedoso de las características de este sistema se puede encontrar en los trabajos de Fairén et al. (2004), Fernández-Remolar et al. (2005) y Amils et al. (2007), entre otros, en los que el río Tinto se presenta como un posible análogo de las condiciones ambientales del planeta Marte, debido a la abundancia de Fe y a la presencia de jarosita.

En este sentido, el trabajo que se desarrolla en esta memoria pretende no sólo completar el conocimiento que se tiene del estuario de los ríos Tinto y Odiel, sino que además propone la aplicación de las características geoquímicas de los sedimentos como posibles indicadores, tanto de los procesos de contaminación como de la evolución en las condiciones ambientales de dicho sistema. Los resultados obtenidos en esta memoria pueden ser una herramienta de gran utilidad para el estudio de ambientes sedimentarios de interacción fluvio-marina, así como de aquellos que presentan características extremas.

La memoria de Tesis se ha organizado en ocho artículos donde se analizan las características de los sedimentos a tres escalas temporales diferentes pero íntimamente relacionadas.

En los 4 primeros trabajos se estudian los sedimentos superficiales del estuario de los ríos Tinto y Odiel desde diferentes puntos de vista, pero teniendo en cuenta que reflejan las condiciones ambientales actuales del sistema. Estos sedimentos están, por tanto, altamente influenciados por los procesos de mezcla ácida y salina que tienen lugar en el interior del estuario, y que condicionan tanto el depósito de sedimentos finos como la acumulación y/o liberación de metales y otros elementos traza en las diferentes zonas de mezcla del sistema.

Por un lado, se analizan la distribución longitudinal y la variación estacional de las características texturales de los sedimentos (**capítulo II**), junto con los contenidos en azufre, carbono orgánico e inorgánico (**capítulo III**), con el fin de identificar las principales zonas de depósito de sedimentos finos y las condiciones ambientales dominantes en el interior del estuario. La evolución en la textura del sedimento y su contenido en carbonato son unos indicadores esenciales de la procedencia de los aportes, ya que los estuarios son sistemas donde confluyen masas de agua fluviales y marinas, que no sólo tienen diferentes características hidroquímicas sino que también aportan sedimentos de diferente naturaleza, produciendo una gradación a lo largo del sistema que varía estacionalmente. Además, el contraste entre diferentes masas de agua unido a la extremada acidez de las descargas fluviales, ocasiona que durante el depósito de sedimentos finos tenga lugar la acumulación de metales y otros elementos traza por procesos de decantación, floculación, coprecipitación y/o adsorción sobre las partículas formadas bajo estas

condiciones. Por otro lado, las relaciones carbono/azufre (C/S) son un indicador clásico para la caracterización ambiental de sistemas sometidos a cambios en las condiciones redox, permitiendo identificar diferentes ambientes que varían desde óxicos a euxínicos, tanto espacial como estacionalmente, y que pueden influir de manera fundamental en las características geoquímicas de los sedimentos del sistema.

En el **capítulo IV**, se analizan los patrones de fraccionamiento de tierras raras (REE, *Rare Earth Elements*) en los sedimentos superficiales del estuario en función de la interacción entre los procesos de mezcla salina, característicos de todos los estuarios, y los de neutralización ácida, originados como consecuencia de la contaminación por drenaje ácido procedente de las cuencas de drenaje de los ríos Tinto y Odiel. Las REE son un grupo de elementos que presentan pequeñas variaciones en sus propiedades químicas, de forma que, no sólo tienen un comportamiento bastante coherente, sino que también son muy sensibles a los cambios en las condiciones ambientales. Estas características las hacen especialmente útiles como indicadores geoquímicos de procesos naturales tanto en ambientes acuáticos como terrestres, ya que las variaciones en su fraccionamiento son indicativas de cambios en las condiciones redox, pH, contaminación antrópica, fuentes de aporte sedimentario, interacción entre masas de agua, procesos de alteración y/o meteorización, etc. En este trabajo se ha estudiado el efecto que producen las aguas ácidas sobre el fraccionamiento de los diferentes grupos de REE, en especial sobre las REE ligeras, ya que los bajos valores de pH que presentan las aguas del estuario favorecen el transporte en solución de estos elementos en zonas de baja clorinidad. Este comportamiento difiere del observado en otros sistemas estuarinos no afectados por drenaje ácido, ya que es en estas zonas de

baja clorinidad donde las REE ligeras sufren un importante fraccionamiento, al ser rápidamente transferidas desde la fase disuelta a la particulada.

En el **capítulo V**, se estudia el fraccionamiento de metales pesados y traza en los sedimentos del estuario en función de las fases minerales a las que se asocian y a su capacidad de intercambio. El grado de movilidad de los metales asociados a diferentes fases intercambiables o lábiles, juega un papel fundamental en la peligrosidad de dichos elementos, ya que puede influir sobre su biodisponibilidad y toxicidad. Por el contrario, aquellos metales asociados a fases residuales o cristalinas no constituyen un problema directo de contaminación en sistemas naturales, ya que se comportan de forma prácticamente inmóvil ante los cambios en las condiciones ambientales. En este trabajo también se evalúa el factor de enriquecimiento metálico que presentan los sedimentos en función de las características geológicas regionales, ya que dependiendo de los valores de fondo o *background*, un elemento puede estar en exceso o encontrarse dentro de los límites establecidos para una determinada zona. Por tanto, para establecer el grado de contaminación de un medio sedimentario es necesario considerar ambos aspectos, ya que el primero proporciona una estimación específica de la capacidad contaminante de los metales asociados a los sedimentos, mientras que el segundo tiene en cuenta las condiciones generales del sistema donde se encuentran.

Los siguientes 2 trabajos se han realizado en el estuario del río Tinto para una escala temporal a corto plazo, es decir, abarcan los cambios acaecidos durante la última etapa de relleno del estuario desde hace unos 3200 años hasta la actualidad.

En el **capítulo VI** se han analizado, de forma conjunta, las facies sedimentarias observadas en testigos de gravedad y las

características geoquímicas de los sedimentos. Esto ha permitido detectar el desplazamiento de las zonas de mezcla ácida y salina hacia el exterior del estuario, como consecuencia de un continuo proceso de somerización y la disminución progresiva del prisma de marea asociada al aumento de la canalización del sistema y al incremento relativo del volumen de agua fluvial. Este hecho repercute directamente en la acumulación de metales en los sedimentos, con un desplazamiento de las zonas de mayor concentración en el mismo sentido que los procesos de mezcla. Se han establecido, mediante análisis factorial, las relaciones entre los diferentes elementos químicos analizados y los principales procesos que condicionan su acumulación en los sedimentos, siendo la adsorción sobre oxi-hidróxidos de Fe el mecanismo fundamental de control en la composición de los sedimentos de este estuario. Por otro lado, se han utilizado los factores de enriquecimiento metálico y las relaciones entre el contenido en metales y otros elementos traza en los sedimentos del estuario del río Tinto, como indicadores geoquímicos para detectar los procesos de drenaje ácido asociados a la intensa explotación minera de esta zona.

En el **capítulo VII**, se estudian varios índices que relacionan los patrones de fraccionamiento de los tres grupos principales de REE (ligeras LREE, medias MREE y pesadas HREE) en los sedimentos del canal principal del estuario del río Tinto, con el fin de identificar el desplazamiento de la zona de mezcla ácida hacia posiciones cada vez más externas, debido al relleno progresivo del estuario, como se apuntaba anteriormente. Cuando se comparan dichos patrones de REE con los que presentan otros sistemas no afectados por drenaje ácido, se observa que los sedimentos del estuario no sólo muestran un patrón convexo claramente empobrecido en LREE, respecto

de las MREE y HREE, sino que además los valores normalizados respecto al NASC (*North American Shale Composite*) están empobrecidos en relación a la concentración total de REE. Esto se ha atribuido a que, en medios ácidos, las LREE tienden a permanecer en disolución, mientras que las HREE y, en menor grado, las MREE son adsorbidas sobre oxi-hidróxidos de Fe. Otros autores han obtenido resultados similares en la materia en suspensión de este mismo estuario, por lo que el sedimento que se forma en su interior, por procesos de mezcla ácida y salina, recoge la signatura geoquímica de la fase particulada en el momento de su depósito.

En el **capítulo VIII** se ha trabajado a una escala de tiempo media, es decir, desde la formación del estuario hace unos 10.000 años, durante la transgresión Flandriense, hasta la actualidad. En este capítulo se añaden a la evolución Holocena del estuario, un análisis de facies y del contenido en elementos mayores y traza, con el fin de caracterizar no sólo la evolución del ambiente sedimentario, sino también, para discernir entre las principales fuentes de aporte de sedimentos durante los diferentes periodos de relleno del estuario. De esta forma, durante la etapa transgresiva inicial tiene lugar el depósito de sedimentos procedentes de la erosión del propio valle fluvial, que a medida que se produce la estabilización del nivel del mar, van siendo reemplazados por materiales procedentes de las formaciones Neógeno-Cuaternarias. Durante este periodo llega a detectarse un evento de alta energía gracias a la existencia de concentraciones anómalas de ciertos elementos traza asociados a minerales pesados en una facies arenosa rica en fauna marina. Finalmente, el último periodo de relleno del estuario se caracteriza por el comienzo de los procesos de drenaje ácido de origen natural y antropogénico, donde se observan cantidades anormalmente altas de

los metales asociados a este tipo de procesos.

Para terminar, el **capítulo IX** consiste en la aplicación ambiental directa de los indicadores que se han ido estudiando a lo largo de la memoria, con el fin de identificar en los sedimentos los dos principales problemas de contaminación del estuario, es decir, la contaminación por drenaje ácido y por fosfoyesos. En este sentido, se han relacionado las anomalías de REE con ciertos elementos traza, asociados cada uno de ellos a ambos tipos de contaminación. Por un lado, la asociación de Th con las LREE y MREE, ha permitido identificar los niveles en los que el vertido y lixiviación de fosfoyesos era la principal fuente de contaminación del sistema. Mientras que, por otro lado, la relación del Cu con las HREE, Y y Sc, se ha asociado con la influencia de los procesos de drenaje ácido.

De esta forma, gracias a la aplicación de varios métodos de muestreo y análisis, tanto sedimentario como geoquímico, a diferentes escalas temporales, se han podido obtener una serie de marcadores ambientales directamente relacionados con las características de los sedimentos en el estuario de los ríos Tinto y Odiel.

2. Objetivos

El objetivo fundamental de esta tesis es (I) establecer una serie de indicadores sedimentarios y geoquímicos que permitan detectar cambios en las condiciones ambientales de sistemas afectados por drenaje ácido, e incluso su posible aplicación a otros ambientes sedimentarios de características extremas.

Con este fin, se han planteado los siguientes objetivos parciales, cada uno de los cuales se desarrolla en los trabajos presentados en esta memoria sobre los sedimentos del estuario de los ríos Tinto y Odiel:

II. Análisis de la dinámica sedimentaria e identificación de las principales zonas de depósito y mezcla estuarina (mezcla salina y neutralización ácida), a partir del estudio de la evolución estacional de las características texturales de los sedimentos del sistema estuarino.

III. Caracterización de la evolución estacional de los contenidos en carbono orgánico, inorgánico y azufre a lo largo del estuario, y las posibles variaciones en las condiciones ambientales a partir de las relaciones C/S de los sedimentos.

IV. Identificación de los patrones de fraccionamiento de REE como consecuencia de la interacción entre procesos de mezcla salina y neutralización ácida, para establecer indicadores geoquímicos aplicables al registro sedimentario del estuario.

V. Estudio del fraccionamiento de metales (Fe, Cu, Zn, As, Cd, Pb) entre diferentes fases intercambiables en los sedimentos óxicos del estuario, para determinar su grado de movilidad y los factores de control que afectan a su distribución espacial.

VI. Descripción del contenido, el comportamiento y las relaciones entre elementos mayores y traza en los sedimentos que constituyen el relleno Holoceno del estuario del río Tinto, para establecer indicadores geoquímicos de la evolución temporal del sistema en función del desplazamiento de las zonas de mezcla ácida y salina.

VII. Descripción y comparación de los patrones de fraccionamiento de REE en testigos de sedimento, para delimitar los cambios en las condiciones ambientales del estuario del Tinto durante el Holoceno

VIII. Caracterización geoquímica de los diferentes cuerpos sedimentarios que conforman el relleno del estuario desde la última pulsación de la transgresión Flandriense, para el reconocimiento de las principales fuentes de aporte sedimentario

durante los cambios en la evolución sedimentaria del sistema estuarino.

IX. Aplicación de los indicadores geoquímicos analizados en los diferentes trabajos, para la discriminación entre diferentes tipos de contaminación sobre los sedimentos del estuario.

La determinación de marcadores geoquímicos que permitan identificar procesos de origen natural y antrópico, así como su aplicación a diferentes condiciones ambientales, es una herramienta de gran utilidad no sólo para los estudios de contaminación, sino también para ampliar el conocimiento de la evolución de ambientes sedimentarios a lo largo del registro geológico.

3. Conceptos generales

De acuerdo con Dalrymple et al. (1992), un estuario es la porción hacia mar de un sistema de valle fluvial inundado que recibe sedimentos de procedencia tanto fluvial como marina, y que está constituido por facies de influencia fluvial, mareal y de oleaje. De esta forma, un estuario se extiende desde el límite terrestre de las facies mareales (cabecera) hacia el límite marino de las facies costeras (desembocadura). Esta definición implica que la formación de un estuario se produce, principalmente, durante una elevación relativa del nivel del mar, comenzando su relleno una vez que el mar se estabiliza o asciende lentamente. A partir de ese momento, tienen lugar en su interior una serie de procesos que están relacionados con la interacción entre masas de agua de diferente naturaleza y que dan lugar a zonas intermedias de características mixtas, propiamente estuarinas.

En los estuarios, los procesos de coagulación, floculación y coprecipitación así como la sedimentación de la materia en suspensión, pueden producir la

acumulación de elementos traza en los sedimentos, cuya liberación a la columna de agua se puede ver favorecida debido a cambios en las condiciones redox, de pH y salinidad durante los procesos de mezcla estuarina. Está bien establecido que los estuarios regulan la cantidad de metales y otros elementos traza derivados de los sistemas fluviales que confluyen en los ambientes costeros y cuencas oceánicas (Milliman y Syvitski, 1992). Por tanto, el estudio de la concentración, comportamiento y distribución de estos elementos en estuarios es una herramienta de gran importancia para entender los procesos geoquímicos que ocurren a baja temperatura (Sholkovitz, 1995) y cómo afectan a la composición global de los océanos (Sholkovitz, 1993).

3.1. Contenido en metales de los sedimentos

Los procesos más importantes que controlan el ciclo de los metales son (Ramesh et al., 1999): a) los intercambios entre las fases acuosa y sólida, es decir, los procesos de adsorción/desorción, coprecipitación/disolución, y b) la complejación, es decir, la transformación entre varias formas disueltas del metal. En teoría, la adsorción es la acumulación de un ión en la interfase entre un sólido formado previamente y la fase acuosa, mientras que la coprecipitación, es la eliminación simultánea de un ión durante la formación de precipitados metálicos como los óxidos de Fe, Al y Mn (Lee et al., 2002).

La concentración de metales traza en los sedimentos no sólo depende de fuentes antropogénicas o naturales, sino también de las características texturales, el contenido en materia orgánica, la composición mineralógica y el ambiente sedimentario de depósito. Aunque, en general, la mayoría de los metales se encuentran asociados a los sedimentos finos (Salomons y Förstner,

1984; Martincic et al., 1990; Singh et al., 1999), también se pueden encontrar adsorbidos o formando pátinas (*coatings*) sobre partículas de mayor tamaño. Una de las propiedades más importantes de los sedimentos, es que dependiendo de las condiciones ambientales (cambios de pH, potencial redox, oxígeno disuelto, presencia de quelatos orgánicos), pueden actuar como trampas o fuentes de metales traza en ambientes acuáticos (Förstner, 1989; Vaithyanathan et al., 1993; Zhu et al., 1997; Singh et al., 1999; Zoumis et al., 2001).

Los metales pueden encontrarse en los sedimentos bajo diferentes formas fisicoquímicas (especiación, según Davidson et al., 1994), incluyendo iones fácilmente intercambiables, asociados a carbonatos, óxidos (principalmente de Fe y Mn), sulfuros, compuestos organometálicos (asociados a materia orgánica) o incluidos en la estructura cristalina de minerales (fracciones residuales), que determinan su grado de movilidad y su biodisponibilidad, y por tanto, su riesgo de toxicidad (Campbell y Tessier, 1989; López-Sánchez et al., 1996; Yu et al., 2001; Galán et al., 2003). Los métodos de especiación más utilizados son los que se basan en extracciones secuenciales sucesivas o selectivas, en los que se emplean diferentes reactivos para extraer solamente los metales asociados a determinadas fases en los sedimentos (Tessier et al., 1979; Kersten y Förstner, 1986; Bendel-Young et al., 1992; Ure et al., 1993; Quevauviller et al., 1994; Campanella et al., 1995; Rauret et al., 1999; Sahuquillo et al., 1999; Gómez-Ariza et al., 2000; Stecko y Bendell-Young, 2000; Bendell-Young et al., 2002).

De esta forma, además de conocer el contenido total de metales, se puede evaluar su movilidad en los sedimentos, es decir, su capacidad para ser transferidos a la fase disuelta cuando se producen cambios en las condiciones ambientales, ya que está muy

influenciada por factores como el pH, la temperatura, el potencial redox, el contenido en materia orgánica, los procesos de intercambio iónico y la actividad microbiana (Filgueiras et al., 2004). Estos métodos son aplicables no sólo a estudios de contaminación ambiental, sino también a los relacionados con procesos geoquímicos que tienen lugar en la interfase sedimento-agua o en los niveles sedimentarios superiores (frente de oxidación o superficie óxica) y profundos (zona anóxica), para el estudio de los ciclos globales de elementos traza (López-Julián y Mandado-Collado, 2002).

3.2. Efecto del drenaje ácido sobre los metales en estuarios

El principal mecanismo de transporte de metales desde los ríos hacia las zonas costeras es la suspensión acuosa. Cuando los sistemas fluviales alcanzan las zonas estuarinas, la concentración de metales disueltos decrece durante los primeros momentos de la mezcla salina, debido a procesos de coprecipitación, floculación de fases coloidales (por un aumento en su radio iónico), y adsorción sobre partículas o materia en suspensión (Millward, 1995). De esta forma, los metales que se introducen en los estuarios, en forma disueltos y particulados, se incorporan a compuestos organometálicos o a algunas fases minerales de la materia en suspensión, pasando desde la columna de agua a los sedimentos (Stecko y Bendell-Young, 2000). Por tanto, estos sedimentos reflejan las condiciones ambientales dominantes durante su depósito, ya que adquieren la signatura geoquímica de la materia en suspensión que se encontraba en equilibrio con la fase acuosa en el momento de su formación.

Los procesos de adsorción/desorción se ven muy afectados por los cambios de pH (Achterberg et al., 2003), condiciones redox

y salinidad, produciendo importantes cambios en los mecanismos de transferencia de metales de la fase disuelta a la particulada y de ésta a los sedimentos (Elbaz-Poulichet et al., 1999; Braungardt et al., 2003). En los estuarios, la adsorción de metales y otros elementos traza tiene lugar en zonas de baja clorinidad (Sholkovitz, 1992; Millward, 1995; Sholkovitz y Szymczak, 2000), pero en sistemas afectados por drenaje ácido los bajos valores de pH (< 4) inhiben dichos procesos, permitiendo que estos elementos permanezcan en disolución hasta alcanzar zonas de mayor clorinidad, donde una vez que se ha producido la neutralización del pH, son rápidamente eliminados de la fase disuelta (Braungardt et al., 2003).

Los resultados de Lee et al. (2002) indican que los principales factores que controlan el fraccionamiento de metales traza en aguas contaminadas por drenaje ácido, son: 1) el rango de pH, 2) la abundancia relativa de Fe, Al y Mn, y 3) la solubilidad de hidróxidos e hidroxisulfatos de Fe, Al y Mn (Bigham et al., 1996; Nordstrom y Alpers, 1999b). De esta forma, Lee et al. (2002) establecen que durante el proceso de neutralización de estas aguas, el Fe se extrae de la solución a pH < 4, el Al a pH ~ 5 y el Mn a pH ~ 8, condicionando los procesos de recogida o *scavenging* de metales en sistemas afectados por drenaje ácido.

3.3. Propiedades químicas y fraccionamiento de tierras raras

El conjunto de elementos químicos conocido como tierras raras (*Rare Earth Elements*, REE) corresponde al grupo IIIA de la tabla periódica y está constituido por los 15 elementos del grupo del Lantano: ⁵⁷La, ⁵⁸Ce, ⁵⁹Pr, ⁶⁰Nd, ⁶¹Pm (origen sintético), ⁶²Sm, ⁶³Eu, ⁶⁴Gd, ⁶⁵Tb, ⁶⁶Dy, ⁶⁷Ho, ⁶⁸Er, ⁶⁹Tm, ⁷⁰Yb y ⁷¹Lu. Este grupo de elementos se caracteriza por presentar una similitud única en sus

propiedades físico-químicas, atribuida al relleno progresivo de su corteza electrónica interna 4f, y que se refleja en una disminución del radio iónico a lo largo de toda la serie, desde el La (1,16 Å) hasta el Lu (0,97 Å). Esta propiedad se conoce como “contracción lantánida” y da lugar a pequeños cambios en las propiedades de los elementos que no han sido observados en ningún otro grupo, salvo en los actínidos (Henderson, 1984). Por conveniencia, las REE se suelen dividir en tres grupos (Sholkovitz y Szymczak, 2000) denominados REE ligeras (LREE: La-Nd), REE medias (MREE: Sm-Dy) y REE pesadas (HREE: Ho-Lu). En muchos estudios sobre el comportamiento de estos elementos en ambientes naturales suele incluirse el ^{39}Y (REY), debido a su similitud química con el grupo de HREE.

Todas las REE exhiben un estado de oxidación trivalente (III), salvo el Ce y el Eu, que pueden presentar valencias (IV) y (II), respectivamente. La oxidación de Ce^{3+} (soluble) a Ce^{4+} (menos soluble) puede ocurrir de forma abiótica, mediante la oxidación y *scavenging* de Ce disuelto por parte de oxi-hidróxidos de Mn y Fe (Koeppenkastrop y De Carlo, 1992; De Carlo et al., 1998; Bau, 1999; Ohta y Kawabe, 2001) o biológicamente mediada. En el último caso, se puede producir tanto la oxidación bacteriana directa de Ce (III) a Ce (IV), como la catálisis del proceso de oxidación de Mn (II) a Mn (IV) que daría lugar a la oxidación abiótica de Ce (III) mediante la formación de MnO_2 (Moffet, 1990). En ambientes marinos, la reducción de Eu^{3+} (menos soluble) a Eu^{2+} sólo se produce bajo condiciones anaerobias a altas temperaturas (≥ 250 °C), durante procesos hidrotermales (Michard et al., 1983; Sverjensky, 1984).

Para evitar los problemas derivados de la abundancia de REE y detectar cambios sutiles en los patrones de distribución debidos a procesos de fraccionamiento

naturales, los datos de concentración de REE suelen normalizarse respecto a un material de referencia (Tabla I). En general, se suelen utilizar 2 tipos de normalización:

1) Normalización respecto a la abundancia de REE en un material de referencia externo al sistema de estudio (Fig. 1), como por ejemplo: meteoritos condritos (*Chondrite*, Boynton, 1984), la corteza continental superior o UCC (*Upper Continental Crust*, Taylor y McLennan, 1988), la composición media de pizarras como SHALE (Piper, 1974; De Baar et al., 1983), NASC (*North American Shale Composite*, Gromet et al., 1984; Taylor y McLennan, 1985) o PAAS (*Post Archean Australian Shale*, Nance y Taylor, 1976; McLennan, 1989), e incluso arcillas procedentes de la plataforma (Migdisov et al., 1994).

2) Normalización respecto a la concentración de REE en un material de referencia que forma parte del sistema de estudio, por ejemplo: una roca o mineral específico, agua de mar, agua fluvial, etc.

El fraccionamiento a lo largo de la serie de REE también puede expresarse en forma de índice, de tal forma que la relación $(\text{La}/\text{Yb})_N$ informa sobre la pendiente del gráfico normalizado (subíndice N) de REE, y por tanto, de la extensión del fraccionamiento de las LREE (La) respecto de las HREE (Yb). De manera similar, $(\text{La}/\text{Gd})_N$ y $(\text{Gd}/\text{Yb})_N$ proporcionan una información comparable para las LREE y las HREE, respecto de las MREE (Gd), respectivamente.

Otra forma de estudiar la extensión del fraccionamiento entre REE, es a partir del cálculo de anomalías en la abundancia de un determinado elemento de la serie, que pueden cuantificarse mediante relaciones en las que se comparan la concentración observada respecto a la esperada. Para ello se emplean diferentes interpolaciones con los valores que presentan las REE vecinas al elemento, una vez normalizadas. Por

ejemplo, la anomalía de Cerio se puede calcular como $Ce^* = Ce/C_{EN} / [1/2 (La/La_N + Pr/Pr_N)]$ (Bau y Dulski, 1996) o $Ce^* = (3 \times Ce/C_{EN}) / (2 \times La/La_N + Nd/Nd_N)$ (Elderfield y Greaves, 1982; Sholkovitz et al., 1994), y la

de Europio como $Eu^* = Eu/E_{UN} / [(Sm/Sm_N \times Gd/Gd_N)1/2]$ (Chaillou et al., 2006). Siendo N el material de referencia respecto al que se ha normalizado la concentración de los elementos.

Tabla I. Concentración (ppm) de REE en diferentes materiales de referencia (Dubinin, 2004): NASC (North American Shale Composite), PAAS (Post-Archean Australian Shale), CPR (Clay from the Russian Platform), SHALE (world shale), UCC (Upper Continental Crust), CHONDRITE, junto con algunos ejemplos de concentración de REE en sistemas fluviales y marinos.

REE	NASC	PAAS	CRP	SHALE	UCC	CHONDRITE	¹ FS	² MS	⁴ SPM	³ FW	⁴ FW	³ SW	⁴ SW
La	32	38,2	37,5	41	30	0,31	37,93	11,52	39,60	338,75	30,80	13,35	5,30
Ce	73	79,6	74,8	83	64	0,808	74,77	20,73	80,90	841,80	64,50	14,70	1,80
Pr	7,9	8,83	8,6	10,1	7,1	0,122	8,55	2,63					
Nd	33	33,9	32,2	38	26	0,6	31,43	10,44	36,40	524,95	40,90	15,10	3,50
Sm	5,7	5,55	6,2	7,5	4,5	0,195	5,87	2,20	6,91	134,50	10,80	4,10	0,65
Eu	1,24	1,08	1,3	1,61	0,88	0,0735	1,14	0,53	1,43	32,40	2,66	0,73	0,16
Gd	5,2	4,66	5,21	6,35	3,8	0,259	5,37	2,13	5,33	143,85		5,05	1,03
Tb	0,85	0,774	0,79	1,23	0,64	0,0474	0,73	0,32					
Dy	5,2	4,68	4,88	5,5	3,5	0,322	4,21	2,08	4,18	120,55	11,50	4,35	1,20
Ho	1,04	0,991	0,96	1,34	0,8	0,0718	0,79	0,42					
Er	3,4	2,85	2,78	3,75	2,3	0,21	2,42	1,27	1,98	65,85	8,46	3,55	1,20
Tm	0,5	0,405	0,41	0,63	0,33	0,0324	0,32	0,17					
Yb	3,1	2,82	2,73	3,53	2,2	0,209	2,20	1,15	1,68	53,50	6,06	2,95	1,20
Lu	0,48	0,433	0,41	0,61	0,32	0,0322	0,32	0,17	0,25	6,85		0,40	

FS (sedimentos fluviales, ppm), MS (sedimentos marinos, ppm), SPM (materia en suspensión, ppm), FW (agua fluvial, ppt), SW (agua oceánica, ppt).

¹ Yang et al. (2004), ² Nath et al. (1998), ³ Sholkovitz (1993), ⁴ Goldstein y Jacobsen (1988).

Debido a la baja concentración de REE en rocas y sistemas acuosos, la movilidad de los lantánidos en procesos naturales está controlada por su capacidad para formar complejos con ligandos orgánicos e inorgánicos, más que con la solubilidad de sus compuestos. Entre los complejos inorgánicos destacan los hidróxidos, fluoruros, sulfatos, carbonatos y fosfatos, mientras que los cloruros y nitratos son de poca importancia en sistemas acuosos naturales de baja temperatura (Byrne y Sholkovitz, 1996). Otro de los factores que afecta a la movilidad de las REE está relacionado con los procesos de adsorción sobre partículas y su precipitación simultánea durante la formación de fases sólidas. Las HREE tienden a formar compuestos solubles más estables que las LREE, lo que ocasiona un fraccionamiento a lo largo de la serie, ya que las LREE son absorbidas, preferentemente, sobre la

superficie de las partículas mientras que las HREE son retenidas de forma dominante en solución (Koeppenkastrop et al., 1991; Koeppenkastrop y De Carlo, 1992, 1993; Sholkovitz, 1992).

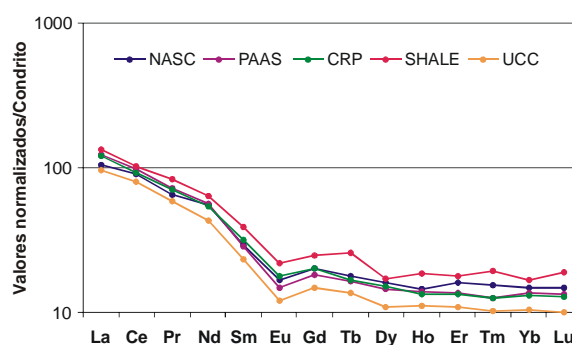


Fig. 1. Patrones de REE, normalizados respecto al condrito, de los principales materiales de referencia utilizados en los estudios de fraccionamiento de REE (valores tomados de la Tabla I).

Como se ha mencionado anteriormente, las REE son un grupo muy coherente de

elementos cuyas propiedades químicas varían gradualmente a lo largo de toda la serie. Además, son bastante sensibles a los cambios de pH y a las reacciones de adsorción/desorción, estando especialmente afectadas por la química redox del Fe y Mn (De Carlo et al., 1998; Goldstein y Jacobsen, 1988; German y Elderfield, 1989; Dia et al., 2000; Tang y Johannesson, 2003; Quinn et al., 2004; Davranche et al., 2005). Todas estas características hacen de las REE y de sus patrones de fraccionamiento, unos indicadores muy útiles en los estudios geoquímicos de baja temperatura que ocurren en condiciones supergénicas, donde tienen lugar diferentes tipos de interacciones e intercambios entre fases sólidas y acuosas.

3.3.1. Medio marino

La concentración de REE del agua oceánica es extremadamente baja, pudiendo variar desde 1 a 100 pmol/kg (Goldberg et al., 1963; Høgdahl et al., 1968). El contenido en REE de las aguas oceánicas actuales ha sido estudiado por diversos autores (Elderfield y Greaves, 1982; Elderfield, 1988; Bertram y Elderfield, 1993; Zhang et al., 1994; Nozaki et al., 1997), presentando en todos los casos las siguientes características comunes (Fig. 2):

- Patrón normalizado enriquecido en HREE. Se origina, en parte, durante los procesos de meteorización química de áreas continentales y por efecto de las reacciones de solución y complejación superficial (adsorción) de las REE disueltas durante el transporte hacia los océanos por ríos y estuarios (Hoyle et al., 1984; Goldstein y Jacobsen, 1988; Elderfield et al., 1990; Sholkovitz, 1995). La formación de fuertes complejos acuosos con iones carbonato estabiliza, preferentemente, las HREE en solución, disminuyendo la actividad de iones metálicos libres e inhibiendo los procesos de complejación superficial de

HREE en comparación con las LREE (Cantrell y Byrne, 1987; Byrne y Kim, 1990; Koepfenkastro y De Carlo, 1992, 1993; Quinn et al., 2004). La formación de complejos estables con iones orgánicos e inorgánicos también es importante en ríos y estuarios, por lo que la fracción de REE disuelta que llega a los océanos suele mostrar importantes enriquecimientos en HREE (Hoyle et al., 1984; Goldstein y Jacobsen, 1988; Elderfield et al., 1990; Sholkovitz, 1995).

- Anomalía negativa de Ce. La presencia de esta anomalía en el agua oceánica se debe a que el Ce (IV) se adsorbe de forma más efectiva que el resto de REE trivalentes, por lo que la reacción de oxidación y *scavenging* de Ce sobre las partículas, origina disoluciones que muestran anomalías negativas, mientras que los sólidos formados exhiben anomalías positivas de este elemento (Piper, 1974; Elderfield et al., 1981; De Carlo y McMurtry, 1992; Davranche et al., 2005).

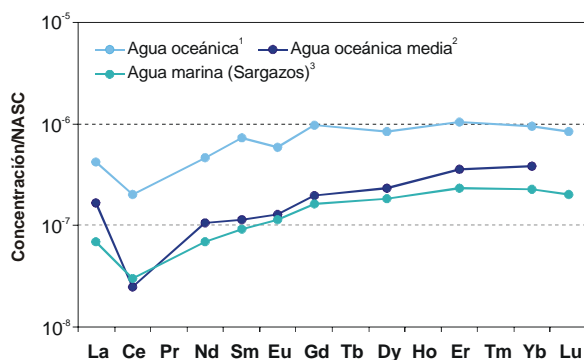


Fig. 2. Ejemplos de patrones normalizados de REE para el agua de mar (¹ Sholkovitz, 1993; ² Goldstein y Jacobsen, 1988; ³ Sholkovitz et al., 1994).

- Elevada relación Y/Ho, que para aguas oceánicas puede oscilar entre 92 y 168 (media 108 ± 23 ; Johannesson et al., 2006), a diferencia de los valores observados en rocas corticales, donde esta relación es bastante uniforme (de 48 a 50, Nozaki et al., 1997). La variación que se produce en la

relación Y/Ho, no sólo con la profundidad sino también con la proximidad a la costa, indica que tiene lugar un fraccionamiento de estos elementos por procesos bio-geoquímicos (Høgdahl et al., 1968; Nozaki et al., 1997).

- Enriquecimiento relativo en La, en relación con el resto de LREE (Pr, Nd) una vez normalizados, como consecuencia de la mayor estabilidad de este elemento en el agua oceánica (Byrne y Kim, 1990; De Baar, 1991; Bolhar et al., 2004)

- Anomalía positiva de Gd. Al igual que en el caso anterior, y debido a que presenta su corteza electrónica 4f parcialmente llena, forma complejos más estables en el agua de mar en relación a sus vecinos Eu y Tb (Byrne y Kim, 1990; Kim et al., 1991; Byrne y Li, 1995; Byrne et al., 1996)

- Anomalías de Eu variables. Las anomalías positivas de Eu, que no son comunes en aguas oceánicas, se suelen atribuir al aporte de REE desde fuentes hidrotermales a lo largo de las zonas de dorsal (Klinkhammer et al., 1983, 1994).

Los sedimentos oceánicos (Fig. 3) carbonatados y silíceos de carácter biogénico (*oozes*), muestran un patrón de fraccionamiento característico que refleja la concentración de REE disueltos en el océano (Dubinin y Rozanov, 2001; Elderfield et al., 1981; Palmer, 1985). Por el contrario, las arcillas rojas pelágicas se caracterizan por una anomalía positiva de Ce y un elevado contenido en MREE (Dubinin, 2004), como resultado de la oxidación de Ce disuelto y su acumulación en la materia en suspensión (Bertram y Elderfield, 1993; Lerche y Nozaki, 1998; Masuzawa y Koyama, 1989; Sholkovitz et al., 1993; Tachikawa et al., 1999).

Las principales fuentes de REE a los océanos son el agua y la materia en suspensión procedentes de los sistemas fluviales (Sholkovitz et al., 1993), el polvo atmosférico (Elderfield y Greaves, 1982) y

las exhalaciones hidrotermales (Fleet, 1984; Goldstein y Jacobsen, 1987). Otras fuentes de menor importancia son la halmirólisis de rocas magmáticas y la descarga glaciaria (Gurvich et al., 1980, Dubinin, 2004).

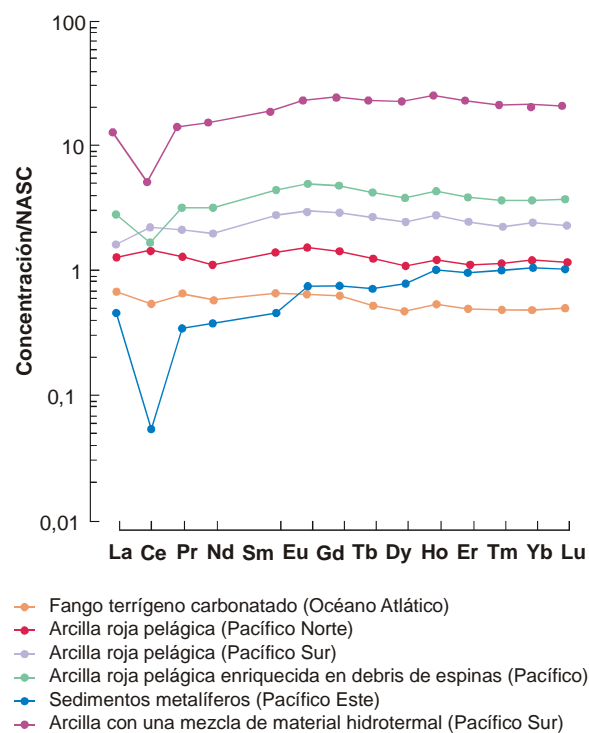


Fig. 3. Ejemplos de patrones normalizados de REE en diferentes tipos de sedimentos oceánicos (basado en Dubinin, 2004).

3.3.2. Sistemas fluviales y estuarinos

En general, la distribución de REE disueltos en aguas fluviales (Fig. 4) muestra patrones de fraccionamiento convexos con un significativo enriquecimiento en HREE (Hoyle et al., 1984; Elderfield et al., 1990; Sholkovitz, 1992, 1995; Ingri et al., 2000) similar al del agua de mar (Sholkovitz et al., 1994). Aunque en muchos ríos puede observarse una anomalía negativa de Ce, éstas son muy pequeñas en comparación con las que se desarrollan en aguas oceánicas, siendo en algunos casos inexistente o incluso positiva. En contraste, la fase coloidal y particulada tiende a estar enriquecida en LREE y/o MREE (Hoyle et al., 1984; Sholkovitz, 1992, 1995; Zhang et

al., 1998; Ingri et al., 2000). Como consecuencia, la cantidad y naturaleza del material coloidal y particulado, el tipo y proporción de ligandos en solución y el posible fraccionamiento a lo largo de la serie de REE (Elderfield et al., 1990), dan como resultado una gran variedad de patrones de fraccionamiento en aguas fluviales con diferentes enriquecimientos entre los distintos grupos de REE (Elderfield et al., 1990). Sin embargo, la mayoría de los sedimentos fluviales muestran un patrón de REE similar y uniforme, caracterizado por un enriquecimiento en LREE y un empobrecimiento en HREE respecto al NASC (Fig. 4), con anomalías de Ce y Eu de muy poca importancia (Goldstein y Jacobsen, 1988; Sholkovitz, 1992).

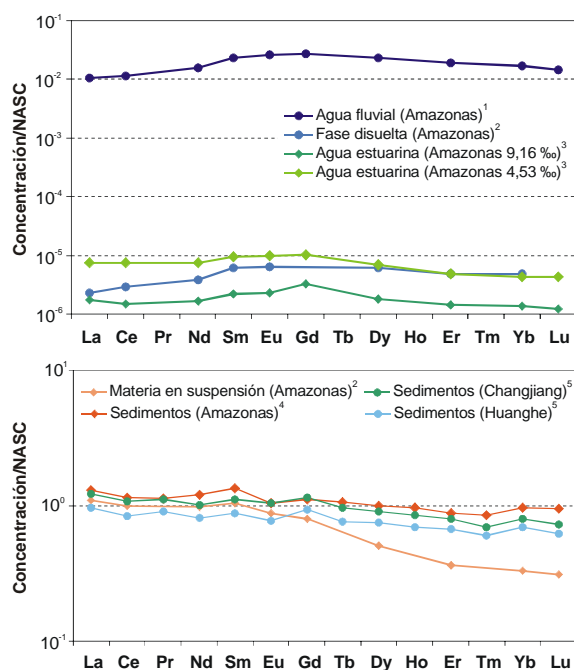


Fig. 4. Ejemplos de patrones normalizados de REE en aguas y sedimentos de sistemas fluviales y estuarinos (¹ Sholkovitz, 1993; ² Goldstein y Jacobsen, 1988; ³ Elderfield et al., 1990; ⁴ Hannigan y Sholkovitz, 2001; ⁵ Yang et al., 2004).

De acuerdo con Sholkovitz y Szymczak (2000) existen, fundamentalmente, dos procesos que afectan al fraccionamiento de REE disueltas en estuarios: una intensa

extracción (*removal*) en la zona de baja salinidad y una extensa liberación (*release*) en la zona de media a alta salinidad. El orden de extracción desde la fase disuelta sería $LREE \geq MREE > HREE$, mientras que la liberación desde la fase sólida seguiría el orden inverso, $HREE > MREE \geq LREE$. Estos datos son consistentes con los observados tanto en sistemas naturales como en laboratorio, que muestran cómo los coloides, dentro de la materia disuelta en las aguas fluviales, están enriquecidos en LREE y empobrecidos en HREE, y coagulan rápidamente cuando se mezclan con agua de mar (Sholkovitz, 1992, 1995; Goldstein y Jacobsen, 1988). De esta forma, durante la mezcla estuarina, se produce la eliminación preferente de LREE de la solución (Martin et al., 1976; Goldstein y Jacobsen, 1988; Sholkovitz y Elderfield, 1988; Elderfield et al., 1990; Sholkovitz, 1992) y la liberación preferente de HREE a la solución (Sholkovitz y Szymczak, 2000).

Los mecanismos responsables de la extracción de REE disueltas durante los procesos de mezcla estuarina, son la coagulación sal-inducida y la adsorción por *scavenging* sobre la superficie de oxihidróxidos de Fe y Mn (Sholkovitz y Elderfield, 1988; Elderfield et al., 1990; Sholkovitz, 1993) y carbono orgánico particulado (Byrne y Kim, 1990; Sholkovitz, 1992; Schijf et al., 1995; Arraes-Mescoff et al., 2001; Haley et al., 2004). Otros factores que controlan la concentración de REE en ríos y estuarios son la adsorción planctónica y la coprecipitación con oxihidróxidos de Fe (Martin et al., 1976), los patrones de las rocas sedimentarias de la cuenca (Keasler y Loveland, 1982) y el pH (Keasler y Loveland, 1982; Goldstein y Jacobsen, 1988). Como consecuencia de todo esto, las reacciones que tienen lugar en los estuarios pueden modificar la abundancia relativa de REE disueltas y particuladas que llegan a los océanos.

3.3.3. Ambientes acuáticos de características ácidas

El estudio de los patrones de REE en diferentes tipos de ambientes superficiales relacionados con aguas ácidas, muestra que estos sistemas no sólo presentan una alta concentración de REE (de 3 a 5 veces superiores a las de los sistemas naturales de agua dulce), sino también unos patrones de fraccionamiento convexos enriquecidos en MREE (Elbaz-Poulichet y Dupuy, 1999; Gimeno et al., 2000; Worrall y Pearson, 2001).

Los mecanismos propuestos para explicar el origen del enriquecimiento relativo en MREE observado en diferentes tipos de aguas ácidas, incluyen el fraccionamiento a partir de coloides-REE (Hoyle et al., 1984; Elderfield et al., 1990), la adsorción preferente de HREE durante la precipitación de oxi-hidróxidos de Fe (Åström, 2001; Verplanck et al., 2004; Olías et al., 2005), la disolución, como consecuencia de la acidez de las aguas, de pátinas (*coating*) minerales enriquecidas en MREE (Gosselin et al., 1992; Johannesson y Lyons, 1995), las reacciones de intercambio sólido-fluido, como la adsorción/desorción y/o el intercambio iónico entre aguas y *coatings* superficiales enriquecidos en MREE, partículas en suspensión o minerales secundarios (Gosselin et al., 1992; Sholkovitz, 1995), la meteorización de minerales como el apatito (Nordstrom et al., 1995; Sholkovitz, 1995), además de la disolución de cementos y *coatings* de oxi-hidróxidos de Fe y Mn enriquecidos en REE (Johannesson y Zhou, 1999).

4. Zona de estudio: el estuario de los ríos Tinto y Odiel

4.1. Localización del estuario

El estuario de los ríos Tinto y Odiel se localiza en la costa suroeste de la Península Ibérica, en el sector noroccidental del Golfo

de Cádiz (Fig. 5). Los cursos fluviales de ambos ríos atraviesan la provincia de Huelva constituyendo un sistema estuarino, conocido como Ría de Huelva, en su zona de desembocadura con el Océano Atlántico.



Fig. 5. Localización geográfica del estuario de los ríos Tinto y Odiel.

La onda de marea en el Golfo de Cádiz presenta un carácter semidiurno y progresivo, con un desplazamiento en sentido antihorario (de Este a Oeste) desde el Estrecho de Gibraltar hacia el Algarve portugués (Borrego, 1992). El rango mareal medio en la costa de Huelva es de 2,10 m, aunque puede no alcanzar los 0,70 m durante las mareas muertas de equinoccio (Borrego, 1992). De acuerdo con la clasificación de Davies (1964) se trata de una costa mesomareal (rango mareal medio comprendido entre 2 y 4 m), de energía mixta (entre 2 y 3,5 m de rango) y dominada por las mareas, según los criterios establecidos por Hayes (1979). Por el contrario, y debido al desarrollo en esta franja costera de numerosas flechas litorales, se podría clasificar como dominada por la acción del oleaje. Esta aparente contradicción se debe a la evolución que ha experimentado la costa de Huelva, en la que se ha pasado desde unas condiciones dominadas por la acción de la marea hacia otras en las que la actuación del oleaje ha sido el proceso principal (Borrego, 1992),

debido a la disminución del prisma de marea por el progresivo relleno de los estuarios.

La deriva litoral en la costa de Huelva sigue una dirección de Oeste a Este, favorecida por la orientación oblicua de la costa respecto a las direcciones de aproximación de los trenes de olas dominantes (SO o de poniente, y SE o de levante). Este efecto origina una componente de aporte paralela a la costa con un balance positivo hacia el E, debido a la mayor frecuencia de actuación del oleaje procedente del SO (Morales, 1993).

El régimen mareal que caracteriza al estuario de los ríos Tinto y Odiel es mesomareal semidiurno, con una leve desigualdad diaria debido a la existencia de una pequeña diferencia en las alturas alcanzadas por las pleamares y las bajamares correspondientes a los dos ciclos mareales diarios (Borrego y Pendón, 1989). La propagación de la onda de marea en el interior del estuario sigue un modelo levemente hipsincrónico, con un rango mareal medio de 2,10 m que puede variar entre 1,63 m durante las mareas muertas, y 2,90 m durante las mareas vivas (valores medios, Borrego, 1992; Borrego et al., 1995). El prisma de marea (volumen de agua que se introduce durante el flujo y sale durante el reflujó en cada semiciclo de marea) en el estuario, varía entre 37,34 Hm³ durante una marea muerta media y 81,75 Hm³ durante una marea viva media (Grande et al., 2000).

El estuario de los ríos Tinto y Odiel se puede clasificar, según los criterios establecidos por Fairbridge (1980), como un estuario-barrera. Los elementos geográficos que se desarrollan en su desembocadura (Fig. 6) están constituidos por tres barras (Flecha de Punta Umbría, Isla Saltés y Flecha de Punta Arenillas) separadas por dos canales (Canal de Punta Umbría y Canal del Padre Santo) (Morales et al., 2004). La zona interna de este estuario está

constituida por llanuras mareales y marismas saladas desarrolladas sobre cuerpos de acreción estuarina de origen fluvio-marino (Borrego, 1992; Borrego et al., 1999).

La ciudad de Huelva se sitúa en la zona central del sistema estuarino (Fig. 6). Las localidades de Niebla (al Este) y Gibraleón (al Norte), constituyen los límites superiores del estuario de los ríos Tinto y Odiel, respectivamente, ya que son las zonas hasta donde es perceptible la influencia mareal (Borrego, 1992; Braungardt et al., 2003), mientras que las localidades de Aljaraque (al Oeste) y Punta Umbría (al Sur) limitan el resto del sistema estuarino.

La Ría de Huelva puede dividirse en 4 subsistemas en función de sus características hidrodinámicas y morfo-sedimentarias:

1) El Estuario del Río Tinto se extiende en dirección NO a lo largo de 20 km, presentando en su margen derecha una serie de polígonos industriales, fábricas (celulosa) y una zona de acumulación de residuos industriales, cenizas de pirita (actualmente restaurada) y fosfoyesos, que ocupan una extensión aproximada de 4×10⁶ m².

2) El Estuario del Río Odiel presenta una dirección NS, siendo su margen izquierda la zona adyacente a la ciudad de Huelva y a parte de la zona portuaria, junto con un polígono industrial (fábricas de fertilizantes, fundiciones de cobre). En su margen derecha se localiza el Paraje Natural Marismas del Odiel (7185 Ha), calificado como Reserva de la Biosfera por la UNESCO en 1989. En la zona más septentrional se desarrolla un sistema de canales mareales anastomosados cuya densidad disminuye hacia el sur, permitiendo individualizar cuerpos de acreción estuarina, como los de la Isla de Bacuta Norte y Sur.

3) El Canal del Padre Santo es la zona donde se produce la confluencia de ambos

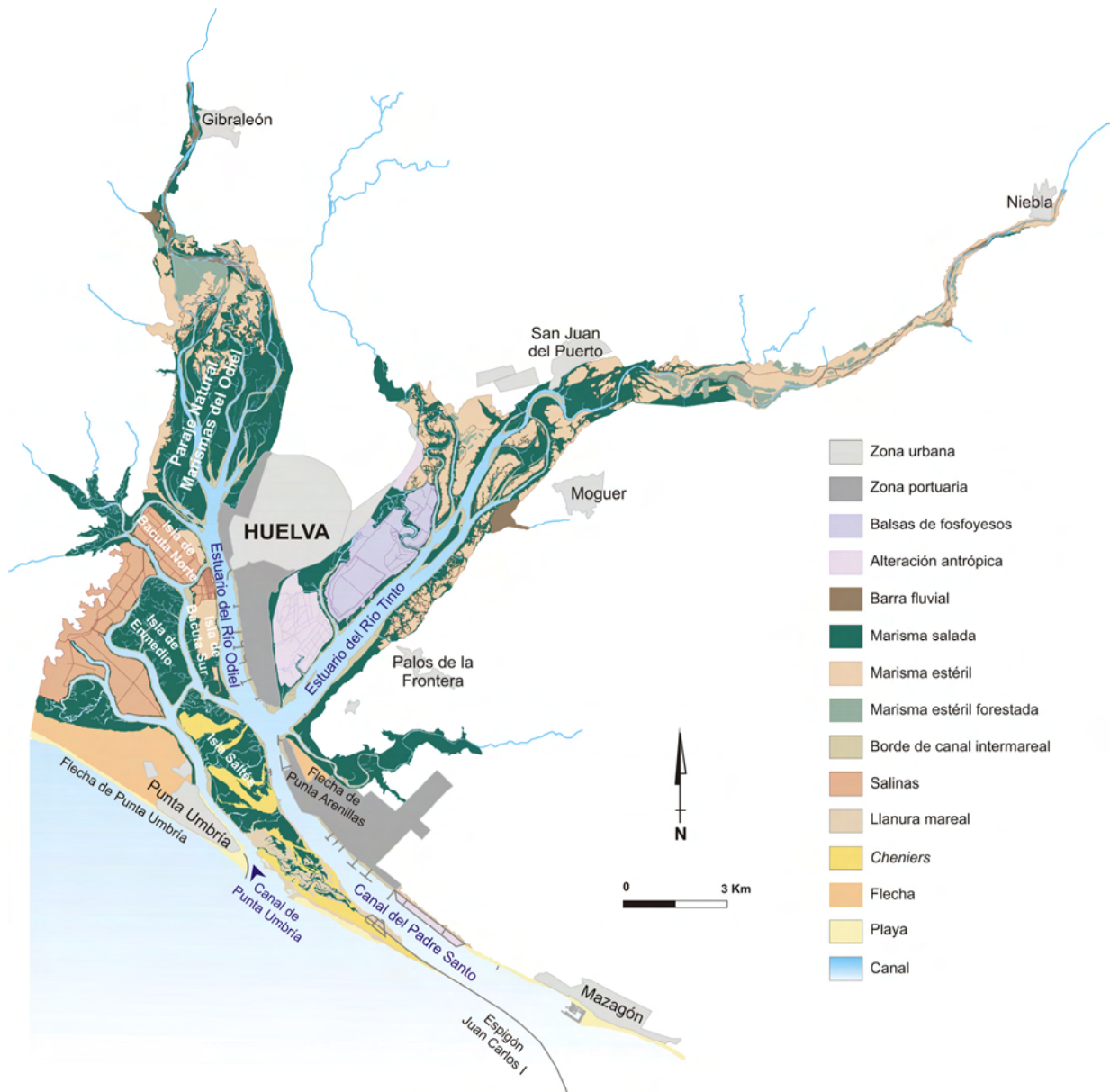


Fig. 6. Cartografía de medios sedimentarios diferenciados en el estuario de los ríos Tinto y Odiel, donde se indican los principales elementos morfológicos que constituyen el sistema.

estuarios. En su margen izquierda se encuentran situados la mayor parte de las instalaciones portuarias y un importante polígono industrial (Industrias Químicas y Básicas). Su margen derecha está limitada por Isla Saltés, constituida por una sucesión de cordones arenosos entre los que se desarrollan cuerpos de marisma y llanuras de marea, y el espigón Juan Carlos I, al que se adosa una playa en su cara más expuesta. Este canal se extiende en dirección SE con una longitud de unos 13 km desde la Punta

del Sebo hasta la costa de Mazagón, donde tiene lugar la desembocadura en el Océano Atlántico.

4) El Subsistema Punta Umbría es la zona del estuario menos afectada por los procesos fluviales, ya que se encuentra separada de éstos por una amplia extensión de llanuras mareales vegetadas (Reserva Integral de Isla de Enmedio e Isla Saltés). En el sector más occidental se desarrolla una flecha litoral arenosa que limita al E con el Canal de Punta Umbría, a través del cual se

distribuye la marea hacia el interior del sistema.

Por otro lado, en función de las características hidroquímicas del sistema estuarino y su variación espacio-temporal, se pueden diferenciar 3 zonas de mezcla fundamentales (Fig. 7):

1) Zona de mezcla del estuario del río Odiel. En este sector tiene lugar la mezcla entre los aportes fluviales del río Odiel y el agua procedente del flujo mareal. Las características hidroquímicas muestran un fuerte gradiente longitudinal, con variaciones de pH entre 3,5 y 8, y clorinidad entre 2,6 y 21 g l⁻¹.

2) Zona de mezcla del estuario del río Tinto. Es la zona de influencia directa de los aportes fluviales del río Tinto y, al igual que la zona anterior, muestra un importante gradiente longitudinal con valores de pH que varían de 2,5 a 7 y clorinidad de 1,7 a 19,5 g l⁻¹.

3) Subsistema de Punta Umbría y Canal del Padre Santo. Es el sector del estuario con menor influencia fluvial, ya que los aportes de los ríos Tinto y Odiel que alcanzan esta zona han sido previamente diluidos en sus respectivas zonas de mezcla. El pH del agua varía entre 6,5 y 8,2, mientras que la clorinidad muestra valores superiores a 17 g l⁻¹.

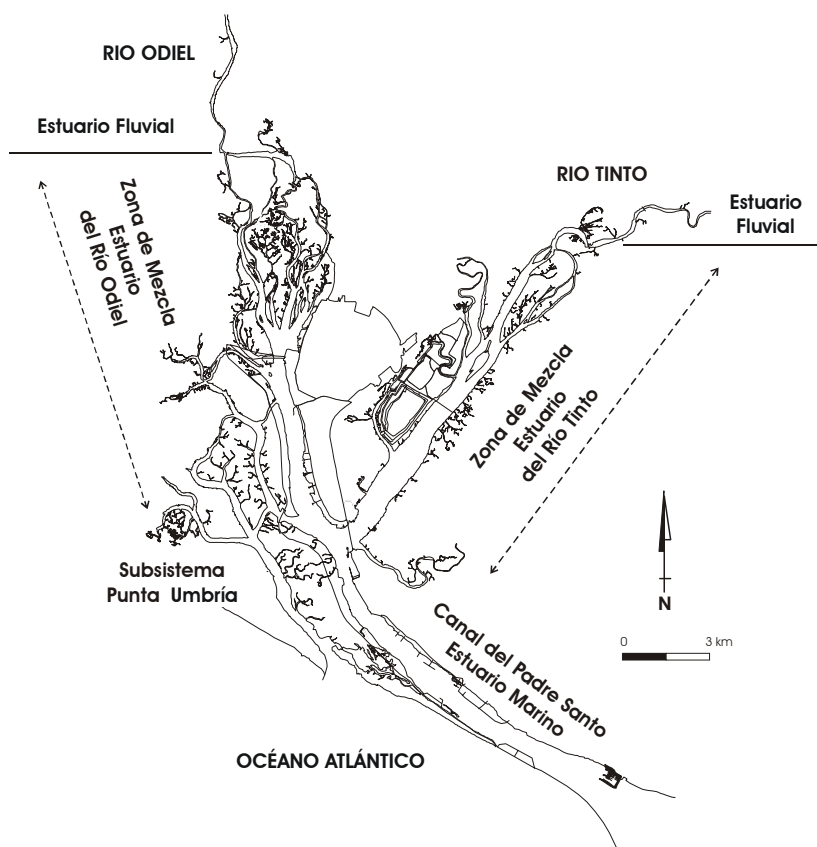


Fig. 7. Principales zonas de mezcla diferenciadas en el estuario de los ríos Tinto y Odiel en función de sus características hidroquímicas.

4.2. Geología de la cuenca de drenaje

La zona de estudio está cubierta por las hojas geológicas de escala 1:50.000 de Huelva-Los Caños (nº 999) y Moguer (nº

1000), editadas por el Instituto Geológico y Minero de España (IGME) en el año 1974, aunque la primera de ellas se encuentra, actualmente, en fase de revisión.

Ambos sistemas fluviales nacen en la

Sierra de Aracena, siendo el Río Tinto el de menor envergadura, con un recorrido de unos 100 km y una cuenca de drenaje de 1700 km² de superficie (Cánovas et al., 2005), mientras que el Río Odiel, con 140 km de longitud de cauce, tiene una cuenca de drenaje de 2330 km² (Sarmiento et al., 2005). Debido a la gran irregularidad en las precipitaciones, estos ríos presentan un carácter torrencial con un caudal totalmente irregular que muestra grandes variaciones tanto estacionales como interanuales. El flujo medio de ambos ríos (Borrego, 1992) es de 49,8 Hm³/mes, aunque puede oscilar entre los 100 Hm³/mes durante los periodos húmedos (desde octubre a marzo), y menos de 5 Hm³/mes durante los meses más secos (desde mayo a septiembre). De acuerdo con Sáinz et al. (2004), durante los años secos (precipitaciones < 400 mm/año) la descarga media anual del río Tinto es de 5,5×10⁶ m³/año y de 79×10⁶ m³/año para el río Odiel, mientras que en los años húmedos (precipitaciones > 1200 mm/año) los valores medios son de 99×10⁶ m³/año para el Tinto y de 1670×10⁶ m³/año para el Odiel.

Las cuencas de drenaje de los ríos Tinto y Odiel atraviesan los materiales pertenecientes al Dominio Central o Faja Pirítica Ibérica (FPI), que forma parte de la Zona Surportuguesa (Fig. 8), unidad más meridional del Macizo Ibérico Varisco (Julivert et al., 1974). La FPI es una de las mayores provincias de sulfuros masivos polimetálicos del mundo (Leistel et al., 1998; Sáez et al., 1999; Tornos, 2006) con unas reservas originales estimadas en más de 1700×10⁶ toneladas de sulfuros masivos, dispersas en un área de 250 km de largo por 40 km de ancho, extendiéndose desde la Sierra Norte de Sevilla (España) hasta el sur de Lisboa (Portugal). Contiene más de un centenar de mineralizaciones, entre las que se encuentran los distritos mineros de Riotinto, Tharsis y Sotiel, entre otros. El distrito minero de Riotinto contiene más de

10⁹ toneladas de pirita masiva con abundantes sulfuros de metales base (Zn, Cu y Pb) y metales traza asociados (Cd, As, Tl, Sn, Hg, Ag y Au). La mineralización está dominada por pirita (> 90% en volumen), con cantidades variables de esfalerita, calcopirita y galena. Otros minerales minoritarios son tetrahedrita, tenantita, arsenopirita, pirrotita, casiterita, magnetita y hematite (Sánchez-España et al., 2005). Los minerales que constituyen la ganga son principalmente silicatos (cuarzo, clorita, sericita y feldspatos) y cantidades menores de carbonato y barita (Sánchez-España et al., 2000).

La mayoría de los materiales que constituyen la FPI se han formado desde el Devónico superior hasta el Carbonífero Inferior, cuya exposición superficial desde el Mioceno (Egal et al., 2008) ha dado lugar a un intenso proceso de oxidación que ha originado una gruesa cubierta de óxidos e hidróxidos conocida como Gossan (Pomies et al., 1998; Nieto et al., 2003). El registro litoestratigráfico que caracteriza la FPI está compuesto por 3 unidades (Schermerhorn, 1971; Moreno y González, 2004), que de muro a techo son:

a) Grupo Pizarroso-Cuarcítico (PQ), constituido por una serie detrítica de potencia desconocida. Se caracteriza por una alternancia de pizarras y areniscas que hacia techo incluye niveles conglomeráticos y lentejones carbonatados, en los que aparecen conodontos del Devónico Superior.

b) Complejo Vulcano-Sedimentario (CVS), de edad Devónico Superior-Carbonífero Inferior. Está formado por rocas félsicas y máficas de naturaleza volcánica y subvolcánica, intercaladas en rocas sedimentarias de diverso origen, entre las que se incluyen sulfuros masivos (característicos de la región), pizarras negras, areniscas, niveles de jaspes manganesíferos y lentejones carbonatados.

c) Grupo Culm, de edad Carbonífero y compuesto, esencialmente, por alternancias de pizarras, areniscas y algunos conglomerados, constituyendo secuencias típicas de depósitos turbidíticos.

Los contactos entre estas tres unidades

son de tipo concordante y están representados por dos niveles de pizarras negras localmente discontinuos, aunque correlacionables a escala regional (Sáez y Moreno, 1997; Colmenero et al., 2002; Moreno et al., 2003).

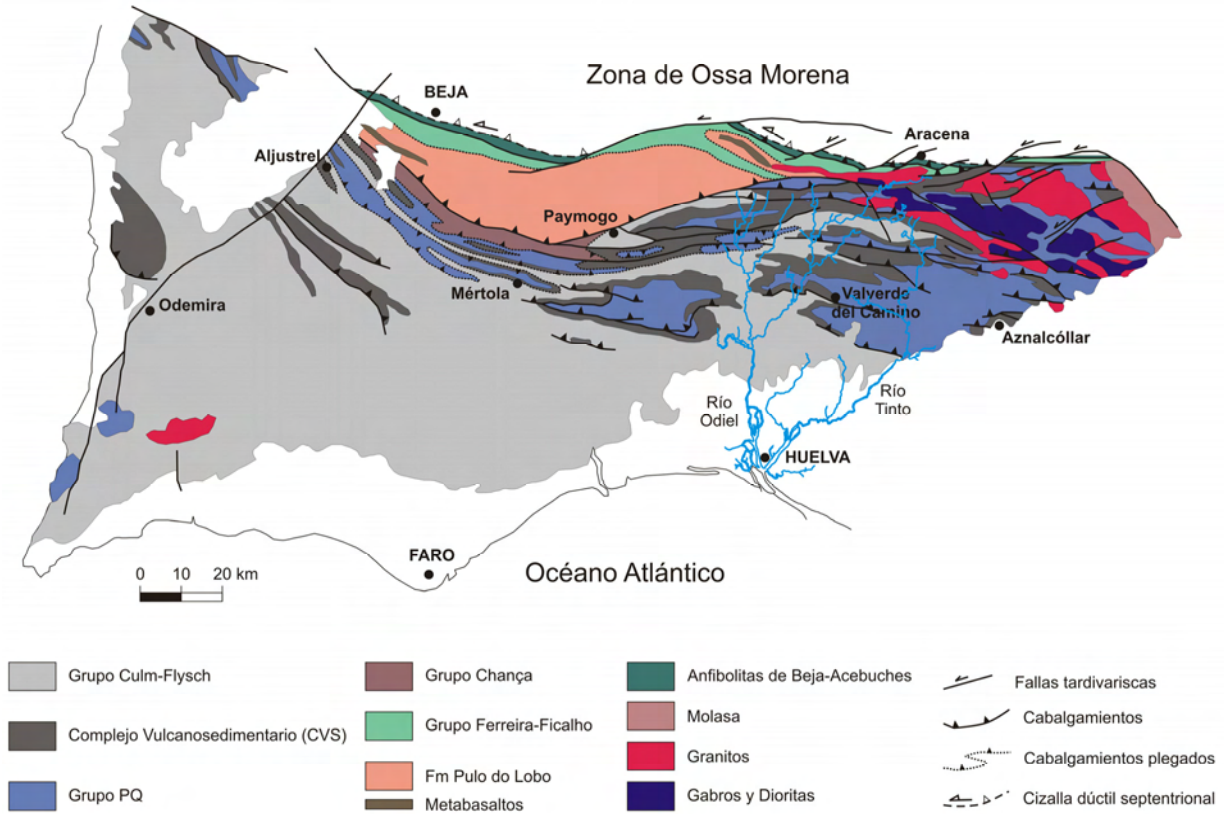


Fig. 8. Esquema geológico de la Zona Surportuguesa con la situación de los ríos Tinto y Odiel (modificada de Moreno y González, 2004).

El estuario de los ríos Tinto y Odiel se desarrolla sobre sedimentos detríticos siliciclásticos, de edad Neógeno-cuaternario, formados en ambientes marinos y continentales (Civis et al., 1987), depositados durante la evolución de la Cuenca del Guadalquivir. Esta sucesión Terciaria comienza con una formación basal de limos y arcillas amarillentas de edad Mioceno superior (Fm. Arcillas de Gibraleón). Sobre ésta y aflorando hacia el Oeste, se instala una formación de arenas amarillentas depositada también durante el Mioceno superior (Fm. Arenas de Trigueros), a techo

de la cual se deposita una formación de lutitas margosas grises-azuladas de potencia variable (Fm. Margas Azules del Guadalquivir). Esta última constituye, mayoritariamente, el sustrato sobre el que se depositan los sedimentos Holocenos del estuario. De forma concordante sobre las margas azules se superponen, nuevamente, arenas y limos grises-amarillentos marinos de edad Plioceno inferior (Fm. Arenas de Huelva), sobre el que se desarrolla otra formación de arenas blancas de origen costero, cuya edad representa el tránsito entre Plioceno superior y Pleistoceno (Fm.

Arenas de Bonares). Mediante una discordancia se depositan, sobre cualquiera de las formaciones anteriores, niveles de conglomerados fluviales de edad Pleistoceno inferior (Fm. Alto nivel aluvial), para finalizar la serie con una formación arenosa de origen eólico que se extiende hacia el Sur (Fm. Asperillo) y que constituye un amplio sistema de acantilados a lo largo de la costa que rodea al estuario.

4.3. Evolución Holocena del sistema estuarino

A partir del estudio de las facies sedimentarias y del contenido faunístico (macrofauna y microfauna) de un testigo continuo de 50 m, tomado en la zona central del estuario del río Odiel (Isla de Bacuta), Borrego et al. (1999) han descrito las condiciones ambientales y la evolución paleogeográfica experimentada en el estuario durante el Holoceno, identificando varias etapas de relleno durante la transgresión Flandriense (Fig. 9).

Desde el inicio de dicha transgresión, hace aproximadamente unos 11000 años BP (Goy et al., 1996; Zazo et al., 1996), hasta 8720±260 años BP, el relleno holoceno del estuario se caracteriza por el depósito de sedimentos gruesos (gravas y arenas) sin restos de fauna sobre el sustrato Neogeno, constituido por limos y arcillas gris-azuladas (Fm. Margas Azules del Guadalquivir o Fm. Arcillas de Gibraleón, de acuerdo con Civis et al., 1987). Estos depósitos se han interpretado como el producto típico del inicio de una transgresión (Dalrymple et al., 1992) que, en este caso, correspondería al retrabajo mareal de terrazas cuaternarias.

El ascenso del nivel del mar continúa entre 8720±260 y 6500 años BP, periodo durante el que se depositan unos 20 m de limos arcillosos de color verde-grisáceo, con macrofauna marina resedimentada y

abundante microfauna autóctona. Estos materiales constituyen los depósitos mareales de acreción estuarina que caracterizan la sedimentación de los estuarios en la costa de Huelva (Borrego, 1992; Morales, 1993). El depósito de estas facies tuvo lugar a unos 20 m por debajo del nivel del mar actual, en un contexto de ascenso continuo y de progresiva inundación de áreas continentales, con el consiguiente aumento del prisma mareal.

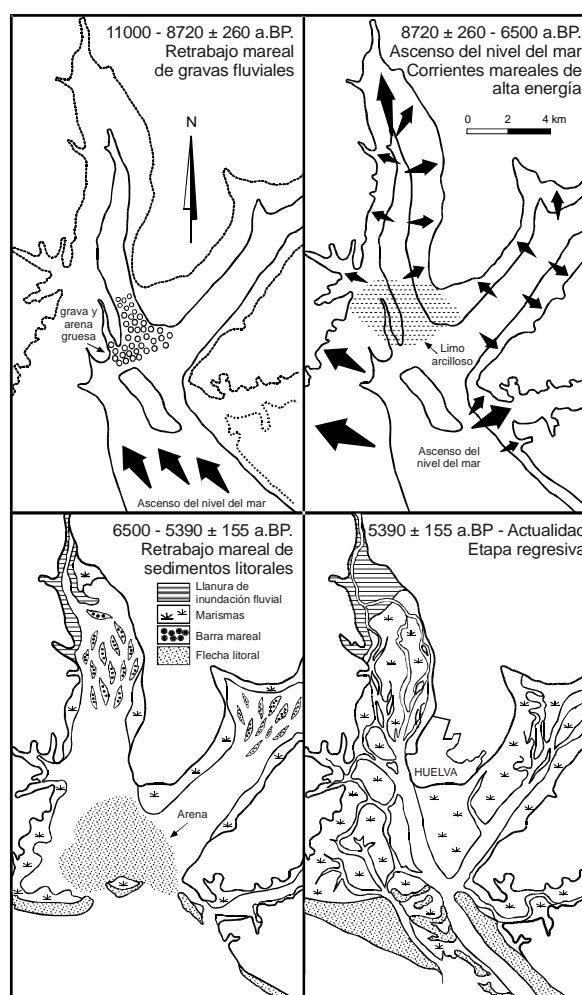


Fig. 9. Evolución paleogeográfica del estuario de los ríos Tinto y Odiel durante el transcurso de la transgresión Flandriense. En todas las figuras se indica la posición del testigo de Bacuta (modificado de Borrego et al., 1999).

Posteriormente, se produce la redimentación de unas arenas amarillentas en las que dominan asociaciones microfaunísticas

de origen marino. El depósito de estas facies arenosas constituye la evidencia del tránsito de unas condiciones ambientales dominadas por la marea a un medio dominado por la acción del oleaje. Este cambio se relaciona con el momento en que se produce el máximo transgresivo Flandriense (6500 años BP; Zazo et al., 1994), etapa en la que el mar alcanza los sectores más elevados de la costa.

El predominio del oleaje en el estuario se mantiene hasta 5390 ± 155 años BP. A partir de este momento comienza la estabilización del nivel del mar, que tiende a ocupar su posición actual hace unos 5000 años BP a lo largo de todo el Golfo de Cádiz (Borrego et al., 1999). Se produce entonces, el depósito de arenas fangosas y fangos grises y negros en los que domina la microfauna estuarina, o de fangos rojizos muy bioturbados, representativos de ambientes protegidos de la acción del oleaje y emplazados, probablemente, en las zonas centrales del estuario (canales mareales, bordes de canal, marismas, etc.).

La estabilización de las condiciones hidrodinámicas en las zonas externas del estuario, permitió la evolución del sistema hacia unas condiciones litorales similares a las actuales. La deriva litoral, inducida por la acción del oleaje procedente del SO, junto con el importante volumen de sedimento arenoso aportado por los ríos y la marea, originó el desarrollo de las primeras formaciones arenosas (Rodríguez-Vidal, 1987; Zazo et al., 1994; Rodríguez-Ramírez et al., 1996). Durante este periodo de tiempo (entre 5000 y 2700 años BP) la aparición de la flecha litoral de Punta Umbría y de los primeros ganchos arenosos sobre Isla Saltés (Rodríguez-Vidal, 1987), dan lugar al cierre parcial del sistema estuarino. Esta última fase, que continúa hasta la actualidad, es considerada como una etapa regresiva, que unida a unas condiciones climatológicas favorables y a la disponibilidad de material

detrítico por parte de los principales agentes hidrodinámicos, han contribuido a la colmatación progresiva del estuario de los ríos Tinto y Odiel durante estos últimos 5000 años.

4.4. La contaminación minera e industrial del sistema Tinto-Odiel

Los procesos de drenaje ácido de origen natural (ARD, *Acid Rock Drainage*) y los asociados a la explotación minera (AMD, *Acid Mine Drainage*) son uno de los problemas medioambientales asociados a los yacimientos de sulfuros. En condiciones supergénicas, los sulfuros sufren procesos de oxidación que dan lugar a importantes descensos en los valores de pH, liberación de sulfatos y altas concentraciones de metales en solución (Webster et al., 1998; Nordstrom y Alpers, 1999a). Una de las características más llamativas de los ríos afectados por AMD es el desarrollo, a ambos lados del cauce fluvial, de "precipitados ocre" constituidos por oxi-hidróxidos y oxi-hidroxisulfatos de Fe como ferrihidrita ($\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), schwertmanita ($\text{Fe}_8\text{O}_8 (\text{SO}_4) (\text{OH})_6$), jarosita ($\text{KFe}_3 (\text{SO}_4)_2 (\text{OH})_6$) y goethita (FeOOH) (Bigham et al., 1990, 1996; Yu et al., 1999; Hudson-Edwards et al., 1999; Williams et al., 2002; Regenspurg et al., 2004; Sánchez-España et al., 2005).

La actividad minera en la Faja Pirítica Ibérica (*Iberian Pyrite Belt, IPB*) se remonta a más de 5000 años (Leblanc et al., 2000), con el comienzo de la minería extensiva durante el Calcolítico (3000 años AC). La extracción de recursos minerales continuó durante la época Tartésica y Fenicia, siendo el periodo Romano (2000-1900 años AC) uno de los momentos de mayor actividad (Davis et al., 2000; Borrego et al., 2004). La minería comenzó de nuevo a finales de 1900, continuando actualmente activa (Leblanc et al., 2000) aunque con mucha menor

intensidad.

Entre 1960 y 1985 la contaminación minera inicial fue aumentando con los vertidos ácidos derivados de las zonas industriales localizadas cerca de la desembocadura del estuario, dedicadas a la producción de fertilizantes, subproductos del petróleo y productos químicos, llegando incluso a apilar en los márgenes fluviales algunos subproductos altamente contaminantes, como los fosfoyesos o las cenizas de pirita.

Como resultado de toda esta actividad, el estuario de los ríos Tinto y Odiel constituye uno de los sistemas más contaminados del mundo (Ruiz et al., 1998; Grande et al., 2000), con concentraciones extremadamente altas de metales traza (Tabla II) tanto en el agua como en los sedimentos (Nelson y Lamothe, 1993; Ruiz, 2001; Sáinz et al., 2002; Borrego et al., 2002; Sáinz et al., 2003; Sáinz et al., 2004), que son transportadas hacia el litoral adyacente (Morillo et al., 2004; Ruiz et al., 2004; Sáinz y Ruiz, 2006). De esta forma, se puede afirmar que la contami-

nación está causada, principalmente, por:

a) los procesos de alteración natural de sulfuros junto con la intensa explotación minera de los materiales de la Faja Pirítica Ibérica, que son la causa de los bajos valores de pH (< 3) de las aguas de ambos ríos, capaces de transportar hasta 1200 mg l^{-1} de sulfatos disueltos y grandes concentraciones de Fe y metales traza (como Al, Mn, Cu, Zn, Cd, Pb, As) tanto en disolución como en suspensión (Nelson y Lamothe, 1993; Van Geen et al., 1997; Elbaz-Poulichet et al., 1999, 2001; Davis et al., 2000; Grande et al., 2000; Achterberg et al., 2003; ; Braungardt et al., 2003; Sáinz et al., 2004; Olías et al., 2004; Ferris et al., 2004; Sánchez-España et al., 2005; Cánovas et al., 2007).

b) los vertidos de aguas residuales urbanas e industriales, favorecidos por la presencia de una serie de complejos industriales a lo largo del estuario, entre los que se incluyen industrias químicas básicas, refinerías de petróleo, fábricas de fertilizantes, fundiciones de cobre, centrales térmicas, fábricas de celulosa y balsas para

Tabla II. Concentración media de algunos metales y metaloides, en las aguas y sedimentos del estuario de los ríos Tinto y Odiel, junto con la zona costera adyacente (¹ Braungardt et al., 2003; ² Elbaz-Poulichet et al., 1999; ³ Sáinz et al., 2004; ⁴ Galán et al., 2003; ⁵ Fernández-Caliani et al., 1997; ⁶ Sáinz y Ruiz, 2006; ⁷ González-Pérez et al., 2008).

	Zn	Cu	As	Ni	Cd	Pb
Concentración en agua (μM)						
¹ Tinto en Niebla (n=4)	963,00	403,00		6,11	2,24	2,08
² Tinto (n=10)	511,10	215,90	12,54	2,52	1,04	
³ Río Tinto (n=1)	1484,94	623,17	24,02	13,29	4,45	2,90
¹ Odiel en Gibrleón (n=4)	278,50	83,50		2,94	0,53	0,69
² Odiel (n=10)	105,70	39,29	0,44	1,63	0,34	
³ Río Odiel (n=1)	467,96	152,65	2,40	5,11	0,89	1,16
² Canal del Padre Santo (n=5)	6,50	0,99	0,67	0,09	0,13	
Concentración en sedimentos (ppm)						
⁴ Tinto (estuario fluvial, n=1)	0,15	0,54	0,62	35,30	4,50	0,49
⁴ Odiel (estuario fluvial, n=1)	0,10	0,35	0,23	29,30	1,60	0,19
⁴ Estuario interno (n=1)	2,39	1,41	0,94	65,60	10,20	1,05
⁴ Estuario medio (n=1)	7,46	2,70	1,09	59,90	9,10	1,66
⁴ Estuario externo (n=1)	0,84	0,48	0,10	28,50	1,40	0,26
⁵ Canal del Padre Santo (n=7)	0,97	0,78	0,34	17,29	3,43	0,35
⁷ Estuario (n=30)	1,57	1,05	0,28	30,00		0,52
⁶ Litoral (n=15)	0,26	0,05	0,03			0,03
⁷ Costa externa (n=57)	0,19	0,07	0,04	29,00		0,08

n = número de muestras utilizadas para calcular el promedio

el apilamiento de residuos industriales (fosfoyesos, cenizas de pirita), entre otros (Grande et al., 2000; Leblanc et al., 2000; Borrego et al., 2002).

La combinación de ambos tipos de contaminación ha dado como resultado la degradación medioambiental de las aguas y sedimentos de este sistema estuarino, por lo que la Agencia de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía tuvo que elaborar, entre 1992-1994, un Plan Corrector de Vertidos para paliar los efectos negativos y la inaceptable situación ambiental de la Ría de Huelva. A partir de ese momento tiene lugar una mejora sustancial de la calidad ambiental del agua, produciéndose una recuperación parcial de la infauna y epifauna en el estuario (II Informe sobre el Diagnóstico Ambiental y Sanitario de la Ría de Huelva, 2001: http://www.csic.es/ria_huelva_ii.do).

5. Muestreo y metodología

5.1. Muestreo

En esta memoria se ha planteado el estudio de los sedimentos en función de tres escalas temporales fundamentales: 1) escala reciente (< 200 años), para la que se han recogido sedimentos superficiales mediante trampas de sedimento, testigos cortos y draga de tipo *Van Veen*; 2) corto plazo (~3000 años), a partir del estudio de testigos cortos de gravedad y vibración (*vibracores*); y 3) medio plazo (~8000 años), utilizando un testigo continuo de 50 m localizado en la zona central del estuario que abarca la evolución sedimentaria del sistema durante el Holoceno.

A continuación se detallan los diferentes métodos de muestreo agrupados según la escala temporal a la que hacen referencia. La localización (Tabla III) de todas las muestras analizadas en los diferentes trabajos, está representada en la Fig. 10.

Tabla III. Coordenadas geográficas de las muestras analizadas en la memoria de Tesis.

Muestra	Latitud	Longitud
1s, S1	37° 09' 49.5" N	6° 54' 50.4" W
2s, S2	37° 12' 38.2" N	6° 55' 46.6" W
3s, S3	37° 14' 46.9" N	6° 53' 39.4" W
4s	37° 15' 01.3" N	6° 54' 03.6" W
5s, S4	37° 16' 54.8" N	6° 51' 01.4" W
6s, S6	37° 18' 40.4" N	6° 49' 23.8" W
7s, S10	37° 12' 10.0" N	6° 58' 24.9" W
8s	37° 12' 51.7" N	6° 57' 53.3" W
9s, S6	37° 14' 51.2" N	6° 57' 16.1" W
10s, S7	37° 16' 04.8" N	6° 57' 45.5" W
11s, S8	37° 18' 29.4" N	6° 58' 47.8" W
12s, S9	37° 20' 55.8" N	6° 59' 03.4" W
H-1	37° 10' 32.4" N	6° 55' 31.8" W
P-1, HP-1	37° 12' 07.6" N	6° 58' 23.5" W
P-2, HP-2	37° 13' 56.5" N	6° 13' 56.2" W
P-3, HP-3	37° 13' 54.7" N	6° 59' 15.0" W
P-4, HP-4	37° 17' 00.4" N	6° 58' 13.8" W
T-1, HT-1	37° 12' 44.6" N	6° 55' 59.5" W
T-2, HT-2	37° 13' 26.4" N	6° 55' 14.1" W
T-3, HT-4	37° 16' 46.7" N	6° 52' 25.6" W
T-4, HT-3	37° 17' 53.1" N	6° 50' 25.7" W
O-1, HO-1	37° 14' 45.6" N	6° 57' 44.4" W
O-2, HO-2	37° 15' 40.9" N	6° 59' 33.1" W
O-3, HO-3	37° 17' 00.4" N	6° 58' 13.8" W
O-4, HO-4	37° 17' 21.1" N	6° 57' 24.0" W
O-5, HO-5	37° 18' 08.7" N	6° 57' 32.3" W
O-6	37° 19' 35.5" N	6° 58' 52.1" W
O-7	37° 19' 23.7" N	6° 55' 45.2" W
OT	37° 15' 07.1" N	6° 57' 56.8" W
T1, TT	37° 12' 40.4" N	6° 55' 46.6" W
T2	37° 15' 36.4" N	6° 53' 10.3" W
T3	37° 17' 15.2" N	6° 51' 59.0" W
BACUTA	37° 14' 36.0" N	6° 57' 42.0" W

5.1.1. Escala reciente: sedimentos superficiales

Para el muestreo de los sedimentos superficiales del estuario, se diseñaron una serie de trampas de sedimento constituidas por una plancha de PVC de 50 cm² atravesada por un cilindro del mismo material, que permitiera su anclaje en el terreno y su localización visual con una interferencia mínima sobre las corrientes (ver Fig. 1, capítulo IV). Tras el muestreo del sedimento depositado sobre la superficie de cada trampa, se procede a su limpieza y posterior colocación en la misma posición para el siguiente periodo de muestreo. En

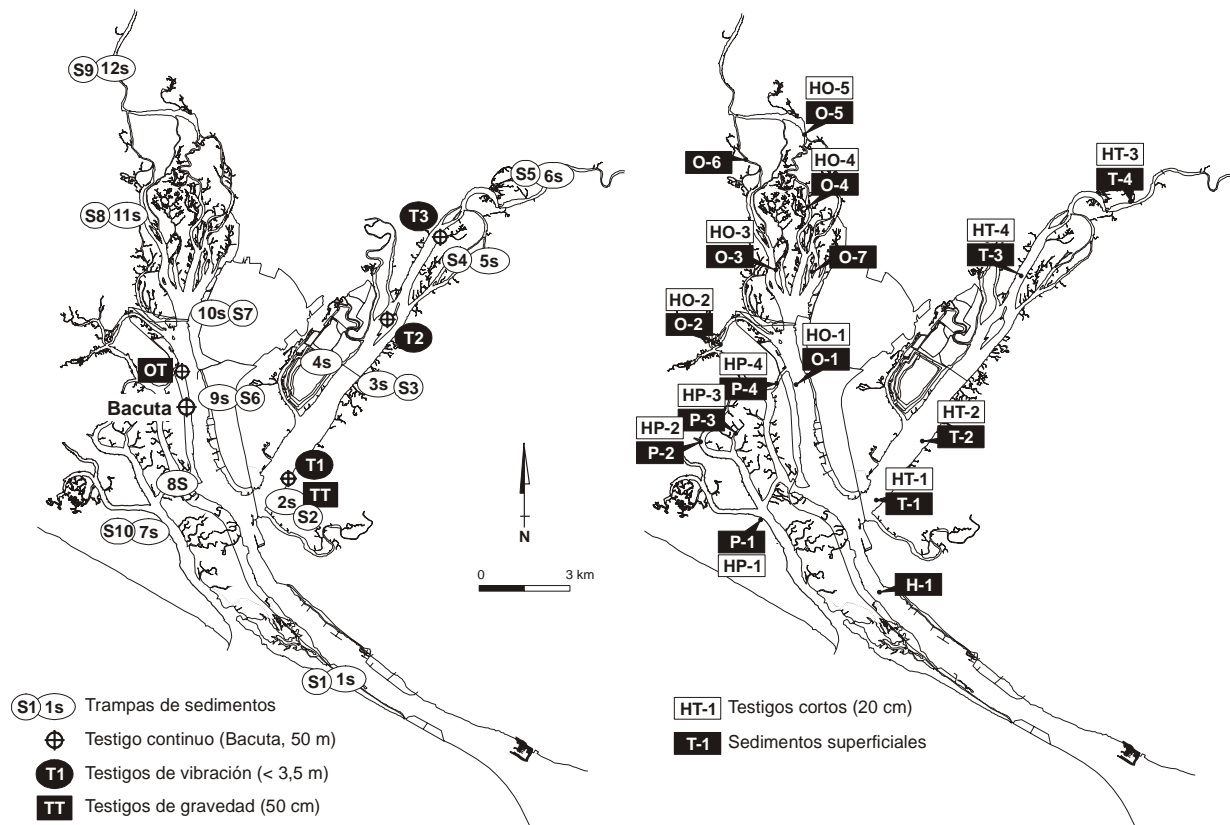


Fig. 10. Localización de todas las muestras analizadas en los trabajos que componen la memoria de Tesis.

total se colocaron 12 trampas con estas características a lo largo de la zona intermareal del estuario (Fig. 10), con el fin de recoger el sedimento depositado estacionalmente durante el repunte de pleamar. Independientemente del espesor de sedimento depositado en las trampas, se ha recogido la capa óxica más superficial por representar las condiciones más recientes. El sedimento recogido en las trampas se ha utilizado para el análisis textural, el contenido en carbono orgánico e inorgánico y azufre, y la concentración de tierras raras (REE) de los sedimentos intermareales. Los resultados obtenidos aparecen en los 3 primeros trabajos que componen esta memoria (capítulos II, III y IV). Adicionalmente y debido a los objetivos planteados en el capítulo IV, se analizó el pH *in situ* y se tomaron muestras de agua superficial, para el análisis de la clorinidad, en 12 estaciones de muestreo distribuidas a

lo largo del estuario.

El sedimento superficial también se ha muestreado a partir de 17 testigos cortos de 20 cm de longitud (Fig. 10), de los que se ha recogido la capa óxica más superficial que, en función de la zona, ha variado entre 0,5 y 2 cm. Los resultados de analizar el contenido metálico total y las fases intercambiables a las que se asocian en los sedimentos, se presentan en el capítulo V.

Adicionalmente, se ha empleado una draga de tipo *Van Veen* en el muestreo de los sedimentos superficiales de la zona submareal del estuario (Fig. 10), para lo que fue necesaria la utilización de una embarcación neumática que permitiera el acceso a zonas con poca lámina de agua. Se recogieron un total de 14 muestras en las que se han analizado el contenido en metales y REE de los sedimentos afectados por diferentes fuentes de contaminación (capítulo IX).

5.1.2. Escala a corto plazo

Para el estudio de la variación en las condiciones ambientales del estuario del río Tinto (capítulos VI y VII), se han recogido una serie de *vibracores* según el método propuesto por Lanesky et al. (1979). En total se han recuperado 3 testigos (T1, T2 y T3, Fig. 10) con una longitud comprendida entre 3 y 3,5 m, en los que se han caracterizado las facies sedimentarias junto con el análisis granulométrico y faunístico. Además, se han analizado los contenidos en metales y REE, en secciones de 0,5 cm muestreadas en intervalos de 40 cm, de techo a muro. De forma adicional, se han recogido 2 testigos cortos (< 50 cm) de gravedad (Fig. 10), uno en el estuario del río Tinto (TT) y otro en el del río Odiel (OT), con el fin de complementar el estudio de los sedimentos superficiales para la identificación de diferentes fuentes de contaminación a partir de las relaciones de ciertos metales con las REE (capítulo IX).

5.1.3. Escala a medio plazo

Para el estudio de los cambios ambientales y la procedencia de los sedimentos que constituyen el relleno Holoceno del estuario de los ríos Tinto y Odiel (capítulo VIII), se han analizado los sedimentos de un testigo continuo de 50 m de longitud recogido en la Isla de Bacuta (Fig. 10). Además, se han utilizado los datos de este testigo publicados por Ruiz et al. (1998) como valores de *background* para el cálculo de los factores de enriquecimiento metálico en el capítulo VI. En este caso, a partir del análisis de facies y teniendo en cuenta las principales unidades litológicas diferenciadas, se tomaron 17 muestras para el análisis granulométrico y geoquímico de los sedimentos del testigo de Bacuta.

5.2. Metodología

A continuación, se describen los princi-

pales métodos utilizados para el análisis de los sedimentos muestreados con las técnicas anteriormente descritas. En el esquema de la Fig. 11, se representa la relación entre las diferentes escalas de estudio y los parámetros obtenidos con la metodología analítica aplicada en la elaboración de los trabajos de esta memoria.

En todos los casos, los sedimentos fueron recogidos y almacenados en recipientes de polipropileno, tratados con HNO₃ y lavados con agua destilada Milli-Q (18 mΩ), o en bolsas de polietileno de autocierre. Las muestras fueron conservadas a 4 °C hasta su llegada al laboratorio, donde se secaron a temperatura ambiente o en una estufa a 60 °C hasta alcanzar peso constante.

5.2.1. Análisis granulométrico

Para la obtención de la distribución granulométrica de las muestras de sedimento, se han empleado las siguientes técnicas:

- Tamizado en húmedo mediante columna de tamices, distribuidas en los siguientes tamaños de luz de malla: 2 – 1,5 – 1 – 0,5 – 0,25 – 0,125 – 0,063 mm.
- Analizador de partículas Coulter Counter (modelo ZM). Con este equipo se analiza la distribución en % de las partículas correspondientes a la fracción < 63 μm.
- Analizador de partículas láser Malvern Mastersizer 2000 (Malvern Instruments Ltd, UK) de la Universidad de Huelva. Este equipo permite determinar los tamaños de partícula comprendidos entre 2 mm y 0,02 μm. Cada muestra se midió por triplicado durante 30 s, con descansos de 10 s entre medidas, utilizando un rango de obscuración comprendido entre 10 y 20%, y una velocidad de agitación de 1500–2000 rpm.

Una vez obtenida la distribución de tamaños de grano, se agruparon según la escala propuesta por Wentworth (1922) en grava (> 2 mm), arena (2 mm – 63 μm),

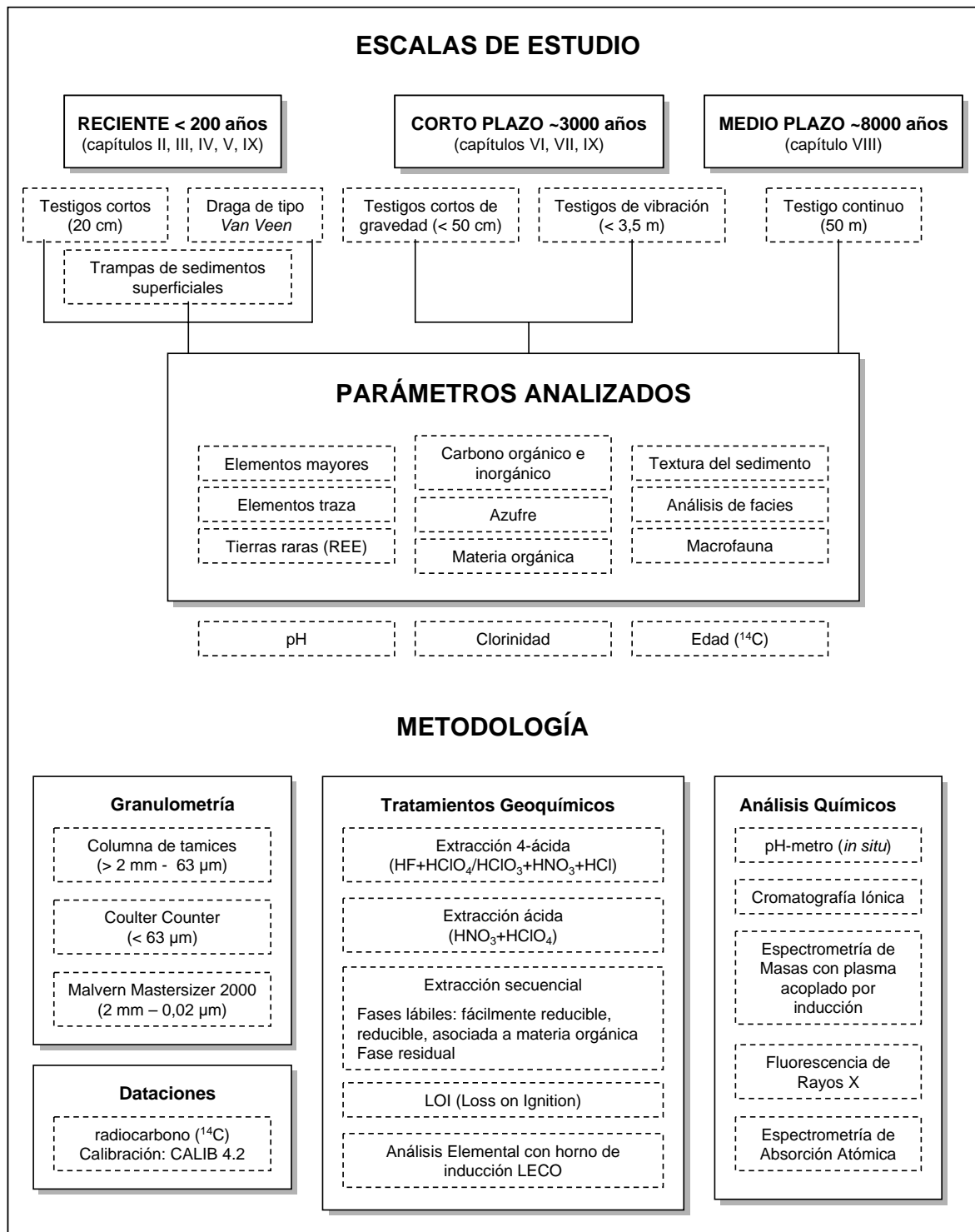


Fig. 11. Esquema en el que se representan los parámetros analizados en las diferentes escalas de estudio y la metodología empleada en los trabajos que componen esta memoria.

limo (63 – 4 µm) y arcilla (< 4 µm). La clasificación textural del sedimento se realizó mediante el diagrama ternario propuesto por Folk (1954) en función del contenido en arena, limo y arcilla.

5.2.2. Tratamientos geoquímicos

Las muestras de sedimento utilizadas en los tratamientos geoquímicos fueron previamente molidas empleando un mortero de ágata. En algunos casos fue

necesario un tamizado previo para eliminar fragmentos de conchas y partículas mayores a 2 mm. Los principales tratamientos geoquímicos desarrollados en los diferentes trabajos han sido los siguientes:

- Para la determinación del carbono orgánico (C_o), carbono inorgánico (C_i) y azufre (S) se ha empleado un horno de inducción LECO modelo CNS2000 de los Servicios Centrales de I+D de la Universidad de Huelva. El C_i se determinó tras aplicar un ataque con HCl (ácido clorhídrico) 1:1 en muestras duplicadas, calculándose por diferencia de peso con las muestras sin atacar. Se utilizaron estándares intermedios de azufre y carbonato cálcico cada 5 muestras, obteniéndose una desviación estándar $< 0,6$ en todo el proceso.

- El contenido en materia orgánica fue evaluado mediante el LOI (*Loss on ignition*), que consistió en calcular la diferencia de peso experimentada por el sedimento después de una incineración a 600 °C durante 1 h en un horno de mufla del Departamento de Geología (Universidad de Huelva). Este procedimiento asume que la diferencia de peso antes y después de la combustión de los sedimentos se debe, fundamentalmente, a la pérdida de carbono orgánico. Los fragmentos de conchas de gran tamaño fueron eliminados previamente al análisis para evitar la posible contribución del material carbonatado de los sedimentos estuarinos.

- A lo largo de esta memoria se han empleado diferentes metodologías de extracción química del material sedimentario, que han variado en función de los objetivos planteados en cada uno de los trabajos. En todos los casos, se han utilizado reactivos de calidad analítica Merck y agua desionizada Milli-Q. Los principales ataques ácidos han sido los siguientes:

a) Extracción “casi total” o 4-ácida. Este ataque es uno de los más vigorosos que se

utilizan en geoquímica, ya que es capaz de descomponer la mayoría de minerales, salvo ciertos minerales pesados (circón, esfena, magnetita). En función del laboratorio de análisis, se pueden seguir diferentes protocolos de extracción. En nuestro caso se han utilizado dos métodos diferentes:

1. En los laboratorios Actlabs (Activation Laboratories Ltd., Canadá) se digieren 0,5 g de sedimento con una mezcla de 4 ácidos: HF (fluorhídrico), $HClO_4$ (perclórico), HNO_3 (nítrico) y HCl (clorhídrico).
2. En los Servicios Centrales de I+D (Universidad de Huelva) la extracción se realiza añadiendo a 0,2 g de sedimento en un vaso de teflón, 10 ml de HF y 2 ml de $HClO_3$ (ácido clórico), calentándose cerrado a 150 °C durante 24 en una placa calefactora. Posteriormente, la solución se evapora hasta sequedad y se extrae con 3 ml de HNO_3 al 1%. La solución se vuelve a evaporar hasta sequedad y se extrae con 3 ml de HCl. Finalmente se resuspende en 100 ml de HNO_3 al 1.5%.

b) Extracción ácida. Esta digestión ha sido realizada en los Servicios Centrales de I+D (Universidad de Huelva) siguiendo un protocolo similar al anterior, aunque al no emplear ácido fluorhídrico supone una menor capacidad de extracción. El procedimiento consiste en añadir 4 ml de HNO_3 y 1 ml $HClO_4$ en un vaso de teflón con 0,2 g de muestra, calentándose cerrado en una placa calefactora a 150 °C durante 24 h. Posteriormente, la solución se evapora hasta sequedad y se extrae con 10 ml de HNO_3 al 1%.

c) Extracción secuencial. En este caso se ha empleado el protocolo propuesto por Bendell-Young et al. (1992) y Stecko y Bendell-Young (2000) para sedimentos óxicos, en el que se obtienen tres fracciones lábiles (intercambiables) y una residual. No se ha utilizado el clásico protocolo

desarrollado por Tessier et al. (1979) ya que como muestran Gómez-Ariza et al. (1999), puede dar lugar a interpretaciones erróneas en los % de extracción, debido a procesos de reabsorción y redistribución de elementos químicos en este tipo de sedimentos estuarinos contaminados. El procedimiento se ha desarrollado en el Departamento de Geología (Universidad de Huelva) y ha consistido en la realización de cuatro digestiones consecutivas sobre muestras de 0,2 g de sedimento, según el siguiente protocolo:

1. Metales fácilmente reducibles. Para esta extracción se añaden 20 ml de $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ (clorhidrato de hidroxilamina) 0,1 N en HNO_3 0,01 N en un tubo de centrífuga, manteniéndose en agitación durante 30 minutos. En esta primera fase se liberan los metales asociados a óxidos de Mn y óxidos de Fe amorfos.
2. Metales reducibles. Esta fracción se obtiene añadiendo 20 ml de $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 0,1 N en $\text{CH}_3\text{-COOH}$ (ácido acético) al 25% en un tubo de centrífuga, calentándose a 95 °C durante 6 h. Esta extracción libera los metales asociados a óxidos cristalinos de Fe y Mn junto con los de la fracción fácilmente reducible. Para obtener los metales correspondientes a la fase reducible, es necesario sustraer a la cantidad de metal recuperado en esta fase el de la fase anterior.
3. Metales asociados a la materia orgánica. Esta etapa consiste en añadir a un tubo de centrífuga 20 ml de NH_4OH (hidróxido de amonio) 1 N y mantenerlo en agitación durante una semana a temperatura ambiente. En esta extracción solo se obtienen los metales asociados a la materia orgánica.
4. Metales residuales. La última fase de la extracción, consiste en añadir 5 ml de

agua regia ($\text{HCl}:\text{HNO}_3$) 3:1 en un vaso de teflón y calentarlo cerrado a 70 °C en una placa calefactora durante 8 h. Para calcular la cantidad de metal asociado a la fase residual es necesario sustraer a lo obtenido en esta digestión lo que se recuperó en las tres fases anteriores. Según esto, la cantidad total de metal sería la suma de las cuatro fases.

En todos los casos, el sobrenadante de cada digestión se extrajo de los tubos de centrífuga mediante pipetas Pasteur tras un proceso de centrifugación a 4000 rpm durante 15 minutos. Cada sobrenadante obtenido ha sido almacenado en viales de centelleo tratados con ácido nítrico y enjuagados con agua desionizada, en condiciones refrigeradas hasta su posterior análisis químico.

5.2.3. Análisis químicos

Para la determinación analítica del contenido en elementos mayores, trazas y tierras raras de las extracciones químicas, se emplearon diferentes equipos y procedimientos analíticos en función del laboratorio de análisis:

- Los elementos traza y las REE se analizaron mediante espectrometría de masas con plasma acoplado por inducción (ICP-MS). El equipo utilizado por Actlabs (Activation Laboratories Ltd., Canadá) para los análisis químicos fue un ICP-MS modelo Perkin Elmer SCIEX ELAN 6100, cuya precisión analítica estuvo siempre dentro del 5%. En este laboratorio se emplean los materiales de referencia internacionales GXR-1, GXR-2, GXR-4 y GXR-6 de la USGS (United State of Geological Surveys), que se analizan al principio y al final de cada grupo de muestras. Para los análisis químicos que se realizan en los Servicios Centrales de I+D (Universidad de Huelva), se utiliza un ICP-MS modelo HP 4500, calibrado internamente con una solución de

10 ppb de Li^7 , Y^{89} y Tl^{205} , obteniéndose una desviación estándar $\text{RSD} < 5\%$. La calibración externa del aparato se realiza mediante una disolución estándar multielemental con una concentración inicial para cada elemento de 10 ppm (Merck VI para ICP-MS). A partir de dicha solución se preparan por dilución estándares de 1 ppb, 5 ppb, 10 ppb, 50 ppb y 100 ppb. Bajo estas condiciones, la sensibilidad media del equipo es de 119.000 cps para Li^7 , 320.000 cps para Y^{89} y 190.000 cps para Tl^{205} con una precisión del 5 al 10%.

- El análisis del contenido en elementos mayores sobre muestra total, ha sido realizado por fluorescencia de rayos-X (X-Ray Assay Laboratories, Toronto, Canadá) y espectrometría de absorción atómica (Servicios Centrales I+D, Universidad de Huelva). En este último caso, para la determinación de SiO_2 , TiO_2 y P_2O_5 se trataron 0,1 g de muestra con NaOH en un crisol de Ni a 800 °C, obteniéndose la concentración por espectrofotometría visible. El SiO_2 se determinó con molibdato en medio ácido, el P_2O_5 mediante molibdato en medio reductor y el TiO_2 por oxidación con H_2O_2 .

Con el fin de poder valorar la exactitud y precisión de las diferentes extracciones y análisis químicos, se trataron muestras duplicadas y se emplearon materiales de referencia certificados (LGC6137 y BCR-667, European Commission, Joint Research Centre), obteniéndose en todo el proceso un $\text{RSD} < 10\%$.

La determinación del pH en el agua del estuario se realizó *in situ* mediante un pHmetro Crison calibrado con dos soluciones tampón de pH 4 y 7.

El análisis de la clorinidad se realizó sobre muestras de agua filtradas *in situ*, a través de filtros millipore de celulosa de 0,45 μm , que se almacenaron refrigeradas en recipientes de polietileno enjuagados con agua desionizada. La determinación de la clorinidad se realizó por cromatografía

iónica en los Servicios Centrales de I+D (Universidad de Huelva).

5.2.4. Dataciones

Se han datado 2 muestras del testigo de Bacuta en Geochron Laboratories (Massachusetts, USA) utilizando la técnica de radiocarbono o ^{14}C en conchas de moluscos (*Ostreidae*). Los datos obtenidos fueron calibrados con el programa CALIB versión 4.2 (Stuiver y Reimer, 1993; Stuiver et al., 1998). La corrección por efecto reservorio (ΔR) utilizada ha sido de -440 ± 85 años, tal y como proponen Dabrio et al. (2000) para esta zona y según el rango de edades de los datos no calibrados.

6. 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. *Environmental Pollution* 121, 283–292.
- Aguilera, A., Gómez, F., Lospitao, E., Amils, R., 2006. A molecular approach to the characterization of the eukaryotic communities of an extreme acidic environment: Methods for DNA extraction and denaturing gradient gel electrophoresis analysis. *Systematic and Applied Microbiology* 29, 593–605.
- Amils, R., González-Toril, E., Fernández-Remolar, D., Gómez, F., Aguilera, A., Rodríguez, N., Malki, M., García-Moyano, A., Fairén, A.G., de la Fuente, V., Sanz, J.L., 2007. Extreme environments as Mars terrestrial analogs: The Rio Tinto case. *Planetary and Space Science* 55, 370–381.
- Arraes-Mescoff, R., Roy-Barman, M., Coppola, L., Souhaut, M., Tachikawa, K., Jeandel, C., Sempéré, R., Yoro, C., 2001. The behavior of Al, Mn, Ba, Sr, REE and Th isotopes during *in vitro* degradation of large marine particles. *Marine Chemistry* 73, 1–19.
- Åström, M., 2001. Abundance and fractionation patterns of Rare Earth Elements in streams affected by acid sulphate soils. *Chemical Geology* 175, 249–258.

- Bau, M., 1999. Scavenging of Dissolved Yttrium and Rare Earths by Precipitating Iron Oxyhydroxide: Experimental Evidence for Ce Oxidation, Y-Ho Fractionation and Lanthanide Tetrad Effect. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63, 67–77.
- Bau, M., Dulski, P., 1996. Anthropogenic origin of positive gadolinium anomalies in river waters. *Earth and Planetary Science Letters* 143, 245–255.
- Bendell-Young, L.I., Dutton, M., Pick, F.R., 1992. Contrasting two methods for determining trace metal partitioning in oxidized sediments. *Biogeochemistry* 17, 15–29.
- Bendell-Young, L.I., Thomas, C.A., Pierre Stecko, J.R., 2002. Contrasting the geochemistry of oxic sediments across ecosystems: a synthesis. *Applied Geochemistry* 17, 1563–1582.
- Bertram, C.J., Elderfield, H., 1993. The Geochemical Balance of Rare Earth Elements and Neodymium Isotopes in the Oceans. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57, 1957–1986.
- Bigham, J.M., Schwertmann, U., Carlson, L., Murad, E., 1990. A poorly crystallized oxyhydroxysulfate of iron formed by bacterial oxidation of Fe(II) in acid mine waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54, 2743–2758.
- Bigham, J.M., Schwertmann, U., Traina, S.J., Winland, R.L., Wolf, M., 1996. Schwertmannite and the chemical modelling of iron in acid sulfate waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60, 2111–2121.
- Bolhar, R., Kamber, B.S., Moorbath, S., Fedo, C.M., Whitehouse, M.J., 2004. Characterisation of early Archaean chemical sediments by trace element signatures. *Earth and Planetary Science Letters* 222, 43–60.
- Borrego, J., 1992. Sedimentología del estuario del río Odiel (Huelva, S.O. España). Ph.D. Thesis, Universidad de Sevilla, 296 p.
- Borrego, J., López-González, N., Carro, B., 2004. Geochemical signature as paleoenvironmental markers in Holocene sediments of the Tinto river estuary (southwestern Spain). *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 61, 631–641.
- Borrego, J., Morales, J.A., de la Torre, M.L., Grande, J.A., 2002. Geochemical characteristics of heavy metal pollution in surface sediments of the Tinto and Odiel river estuary (southwestern Spain). *Environmental Geology* 41, 785–796.
- Borrego, J., Morales, J.A., Gil, N., 2000. Evolución sedimentaria reciente de la desembocadura de la Ría de Huelva (Suroeste de España). *Revista de la Sociedad Geológica de España* 13 (3–4), 405–416.
- Borrego, J., Morales, J.A., Pendón, J.G., 1995. Holocene estuarine facies along the mesotidal coast of Huelva, south-western Spain. En: Flemming, W.F., Bartholoma, A. (Eds.), *Tidal Signatures in Modern and Ancient Sediments*. International Association of Sedimentologists, Special Publication 24, 151–170.
- Borrego, J., Pendón, J.G., 1989. Influencia de la actividad humana sobre la evolución sedimentaria de un sector de la Ría de Huelva (España). *Geolis* 3, 125–131.
- Borrego, J., Ruiz, F., González-Regalado, M.L., Pendón, J.G., Morales, J.A., 1999. The Holocene transgression into the estuarine central basin of the Odiel River Mouth (Cadiz Gulf, SW Spain): lithology and faunal assemblages. *Quaternary Science Reviews* 18, 769–788.
- Boynton, W.V., 1984. Cosmochemistry of the Rare Earth Elements: Meteorite Studies. En: Henderson, P. (Ed.), *Rare Earth Element Geochemistry*. Developments in Geochemistry, Elsevier, 63–114.
- Braungardt, C., Achterberg, E.P., Nimmo, M., 1998. On-line voltammetric monitoring of dissolved Cu and Ni in the Gulf of Cadiz, south-west Spain. *Analytica Chimica Acta* 377, 205–215.
- Braungardt, C.B., Achterberg, E.P., Elbaz-Poulichet, F., Morley, N.H., 2003. Metal geochemistry in a mine-polluted estuarine system in Spain. *Applied Geochemistry* 18, 1757–1771.
- Byrne, R.H., Kim, K-H., 1990. Rare earth element scavenging in seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54, 2645–2656.
- Byrne, R.H., Li, B., 1995. Comparative complexation behavior of the rare earths. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 4575–4589.

- Byrne, R.H., Liu, X., Schijf, J., 1996. The influence of phosphate coprecipitation on rare earth distributions in natural waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60, 3341–3346.
- Byrne, R.H., Sholkovitz, E.R., 1996. The marine chemistry and geochemistry of the lanthanides. En: Gschneidner, K.A., Eyring, L. (Eds.), *Handbook of the Physics and Chemistry of Rare Earth Elements*, vol. 23. Elsevier, Amsterdam, 497–593.
- Campanella, L., Dorazio, D., Petronio, B.M., Pietrantonio, E., 1995. Proposal for a metal speciation study in sediments. *Analytica Chimica Acta* 309, 387–393.
- Campbell, P.G.C., Tessier, A., 1989. Geochemistry and bioavailability of trace elements. En: Boudou, A., Ribeyre, F. (Eds.), *Aquatic Ecotoxicology: Fundamental Concepts and Methodologies*, vol. I. CRC Press, Boca Raton, 125–148.
- Cánovas, C.R., 2008. La calidad del agua de los ríos Tinto y Odiel. Evolución temporal y factores condicionantes de la movilidad de los metales. Ph.D. Thesis, Universidad de Huelva, 424 p.
- Cánovas, C.R., Olías, M., Cerón, J.C., Nieto, J.M., 2005. Caracterización hidroquímica de los arroyos que vierten a la Ría de Huelva. *Geogaceta* 37, 107–110.
- Cánovas, C.R., Olías, M., Nieto, J.M., Sarmiento, A.M., Cerón, J.C., 2007. Hydrogeochemical characteristics of the Tinto and Odiel Rivers (SW Spain). Factors controlling metal contents. *Science of The Total Environment* 373, 363–382.
- Cantrell, K.J., Byrne, R.H., 1987. Rare earth element complexation by carbonate and oxalate ions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51, 597–605.
- Chaillou, G., Anschutz, P., Lavaux, G., Blanc, G., 2006. Rare earth elements in the modern sediments of the Bay of Biscay (France). *Marine Chemistry* 100, 39–52.
- Civis, J., Sierro, F.J., Flores, J.A., Andres, I., Porta, J., Valle, M.F., 1987. El Neógeno marino de la provincia de Huelva: antecedentes y definición de las unidades litoestratigráficas. In: Universidad de Salamanca (Ed.), *Paleontología del Neógeno de Huelva* (W. Cuenca del Guadalquivir), 9–23.
- Colmenero, J.R., Fernández, L.P., Moreno, C., Bahamonde, J.R., Barba, P., Heredia, N., González, F., 2002. Carboniferous. En: *The geology of Spain* (W. Gibbons and M.T. Moreno, Eds.). Geological Society of London, 93–116.
- Dabrio, C.J., Zazo, C., Goy, J.L., Sierro, F.J., Borja, F., Lario, J., González, J.A., Flores, J.A., 2000. Depositional history of estuarine infill during the last postglacial transgression (Gulf of Cadiz, Southern Spain). *Marine Geology* 162, 381–404.
- Dalrymple, R.W., Zaitlin, B.A., Boyd, R., 1992. Estuarine facies models: conceptual basis and stratigraphical implications. *Journal of Sedimentary Petrology* 62, 1130–1146.
- Davidson, C.M., Thomas, R.P., McVey, S.E., Perala, R., Littlejohn, D., Ure, A.M., 1994. Evaluation of a sequential extraction procedure for the speciation of heavy metals in sediments. *Analytica Chimica Acta* 291, 277–286.
- Davies, R.A., 1964. A morphological approach to world shorelines. *Zeitschrift für Geomorphology* 8, 27–42.
- Davis Jr., R.A., Welty, A.T., Borrego, J., Morales, J.A., Pendon, J.G., Ryan, J.G., 2000. Rio Tinto estuary (Spain): 5000 years of pollution. *Environ. Geol.* 39, 1107–1116.
- Davranche, M., Pourret, O., Gruau, G., Dia, A., Le Coz-Bouhnik, M., 2005. Adsorption of REE(III)-humate complexes onto MnO₂: Experimental evidence for cerium anomaly and lanthanide tetrad effect suppression. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69, 4825–4835.
- De Baar, H.J.W., 1991. On cerium anomalies in the Sargasso Sea. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55, 2981–2983.
- De Baar, H.J.W., Bacon, M.P., Brewer, P.G., 1983. Rare earth distributions with a positive Ce anomaly in the Western North Atlantic. *Nature* 301, 324–327.
- De Carlo, E.H., McMurtry, G.M., 1992. Rare-earth element geochemistry of ferromanganese crusts from the Hawaiian Archipelago, central Pacific. *Chemical Geology* 95, 235–250.
- De Carlo, E.H., Wen, X-Y., Irving, M., 1998. The influence of redox reactions on the uptake of

- dissolved Ce by suspended Fe and Mn oxide particles. *Aquat. Geochem.* 3, 357–389.
- Dia, A., Gruau, G., Olivié-Lauquet, G., Riou, C., Molénat, J., Curmi, P., 2000. The distribution of rare earth elements in groundwaters: assessing the role of source-rock composition, redox changes, and colloidal particles. *Geochim. Cosmochim. Acta* 64, 4131–4152.
- Dubinin, A.V., 2004. Geochemistry of Rare Earth Elements in the Ocean. *Lithology and Mineral Resources* 39, 289–307.
- Dubinin, A.V., Rozanov, A.G., 2001. Geochemistry of Rare Earth Elements and Thorium in Sediments and Ferromanganese Nodules of the Atlantic Ocean. *Lithology and Mineral Resources* 36, 268–279.
- Egal, M., Elbaz-Poulichet, F., Casiot, C., Motelica-Heino, M., Négrel, P., Bruneel, O., Sarmiento, A.M., Nieto, J.M., 2008. Iron isotopes in acid mine Waters and iron-rich solids from the Tinto-Odiel Basin (Iberian Pyrite Belt, Southwest Spain). *Chemical Geology*, doi:10.1016/j.chemgeo.2008.05.006
- Elbaz-Poulichet, F., Braungardt, C., Achterberg, E., Morley, N., Cossa, D., Beckers, J.M., Nomerange, P., Cruzado, A., Leblanc, M., 2001. Metal biogeochemistry in the Tinto-Odiel rivers (Southern Spain) and in the Gulf of Cadiz: a synthesis of the results of TOROS project. *Continental Shelf Research* 21, 1961–1973.
- Elbaz-Poulichet, F., Dupuy, C., 1999. Behaviour of rare earth elements at the freshwater-seawater interface of two acid mine rivers: the Tinto and Odiel (Andalucia, Spain). *Applied Geochemistry* 14, 1063–1072.
- Elbaz-Poulichet, F., Morley, N.H., Cruzado, A., Velasquez, Z., Achterberg, E.P., Braungardt, C.B., 1999. Trace metal and nutrient distribution in an extremely low pH (2.5) river–estuarine system, the Ría de Huelva (south-west Spain). *Science of the Total Environment* 227, 73–83.
- Elderfield, H., 1988. The oceanic chemistry of the rare-earth elements. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* 325, 105–126.
- Elderfield, H., Greaves, M., 1982. The rare earth elements in seawater. *Nature* 296, 214–219.
- Elderfield, H., Hawkesworth, C.J., Greaves, M.J., Calvert, S.E., 1981. Rare earth element geochemistry of oceanic ferromanganese nodules and associated sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 45, 513–528.
- Elderfield, H., Upstill-Goddard, R., Sholkovitz, E.R., 1990. The rare earth elements in rivers, estuaries, and coastal seas and their significance to the composition of ocean waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54, 971–991.
- Fairbridge, R.W., 1980. The estuary: its definition and geodynamic cycle. En: Olausson, E., Cato, I. (Eds), *Chemistry and Biogeochemistry of Estuaries*. John Wiley, New York, 1–35.
- Fairén, A.G., Fernández-Remolar, D., Dohm, J.M., Baker, V.R., Amils, R., 2004. Inhibition of carbonate synthesis in acidic oceans on early Mars. *Nature* 431, 423–426.
- Fernández-Caliani, J.C., Ruiz, F., Galán, E., 1997. Clay mineral and heavy metal distributions in the lower estuary of Huelva and adjacent Atlantic shelf, SW Spain. *The Science of the Total Environment* 198, 181–200.
- Fernández-Remolar, D., Morris, R.V., Gruener, J.E., Amils, R., Knoll, A.H., 2005. The Rio Tinto Basin, Spain: Mineralogy, Sedimentary Geobiology, and implications for interpretation of outcrop rocks at Meridiani Planum, Mars. *Earth and Planetary Science Letters* 240, 149–167.
- Ferris, F.G., Hallbeck, L., Kennedy, C.B., Pedersen, K., 2004. Geochemistry of acidic Rio Tinto headwaters and role of bacteria in solid phase metal partitioning. *Chemical Geology* 212, 291–300.
- Filgueiras, A.V., Lavilla, I., Bendicho, C., 2004. Evaluation of distribution, mobility and binding behaviour of heavy metals in surficial sediments of Louro River (Galicia, Spain) using chemometric analysis: a case study. *Science of the Total Environment* 330, 115–129.
- Fleet, A.J., 1984. Aqueous and Sedimentary Geochemistry of the Rare Earth Elements. En: Henderson, P. (Ed.). *Rare Earth Element Geochemistry*. Developments in Geochemistry 2, Elsevier, 343–373.
- Folk, R.L., 1954. The distinction between grain size and mineral composition in sedimentary

- rock nomenclature. *Journal of Geology* 62, 344–359.
- Förstner, U., 1989. *Contaminated Sediments: Lectures on Environmental Aspects of Particle-Associated Chemicals in Aquatic Systems*. Lecture Notes in Earth Sciences 21, Springer-Verlag, Berlin.
- Galán, E., Gómez-Ariza, J.L., González, I., Fernández-Caliani, J.C., Morales, E., Giraldez, I., 2003. Heavy metal partitioning in river sediments severely polluted by acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt. *Applied Geochemistry* 18, 409–421.
- German, C.R., Elderfield, H., 1989. Rare earth elements in Saanich Inlet, British Columbia, a seasonally anoxic basin. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53, 2561–2571.
- Gimeno, M.J., Auqué, L.F., Nordstrom, D.K., 2000. REE speciation in low-temperature acidic waters and the competitive effects of aluminium. *Chemical Geology* 165, 167–180.
- Goldberg, D.E., Koide, M., Schmitt, R.A., Smith, R.H., 1963. Rare-Earth Distributions in the Marine Environment. *Journal of Geophysical Research* 68, 4209–4217.
- Goldstein, S.J., Jacobsen, S.B., 1987. The Nd and Sr isotopic systematics of river-water dissolved material: Implications for the sources of Nd and Sr in seawater. *Chemical Geology* 66, 245–272.
- Goldstein, S.J., Jacobsen, S.B., 1988. Rare earth elements in river waters. *Earth and Planetary Science Letters* 89, 35–47.
- Gómez-Ariza, J.L., Giraldez, I., Sánchez-Rodas, D., Morales, E., 2000. Metal sequential extraction procedure optimized for heavily polluted and iron oxide rich sediments. *Analytica Chimica Acta* 414, 151–164.
- Gómez-Ariza, J.L., Giraldez, I., Sánchez-Rodas, D., Morales, E., 1999. Metal readsorption and redistribution during the analytical fractionation of trace elements in oxic estuarine sediments. *Analytica Chimica Acta* 399, 295–307.
- González-Regalado, M.L., Ruiz, F., Borrego, J., 1996. Evolución de la distribución de foraminíferos bentónicos en un medio contaminado: El estuario del río Odiel (Huelva, SO de España). *Revista Española de Paleontología* 11, 1–10.
- González-Toril, E., Gómez, F., Rodríguez, N., Fernández-Remolar, D., Zuluaga, J., Marín, I., Amils, R., 2003. Geomicrobiology of the Tinto River, a model of interest for biohydro-metallurgy. *Hydrometallurgy* 71, 301–309.
- Gosselin, D.C., Smith, M.R., Lepel, E.A., Laul, J.C., 1992. Rare earth elements in chloride-rich groundwater, Palo Duro Basin, Texas, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56, 1495–1505.
- 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. *Quaternary Science Reviews* 15, 773–780.
- Grande, J.A., Borrego, J., Morales, J.A., 2000. A study of heavy metal pollution in the Tinto–Odiel estuary in southwestern Spain using factor analysis. *Environmental Geology* 39, 1095–1101.
- Grande, J.A., Borrego, J., Morales, J.A., de la Torre, M.L., 2003. A description of how metal pollution occurs in the Tinto–Odiel rias (Huelva, Spain) through the application of cluster analysis. *Marine Pollution Bulletin* 46, 475–480.
- Gromet, L.P., Dymek, R.F., Haskin, L.A., Korotev, R.L., 1984. The “North American shale composite”: Its compilation, major and trace element characteristics. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 48, 2469–2482.
- Gurvich, E.G., Lukashin, V.N., Lisitsyn, A.P., Kurinov, A.D., 1980. Rare Earth Elements and Yttrium. *Geochemistry of Hydrolyzate Elements*, 71–116.
- Haley, B.A., Klinkhammer, G.P., McManus, J., 2004. Rare earth elements in pore waters of marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68, 1265–1279.
- Hannigan, R.E., Sholkovitz, E.R., 2001. The development of middle rare earth element enrichments in freshwaters: weathering of phosphate minerals. *Chemical Geology* 175, 495–508.
- Hayes, M.O., 1979. Barrier island morphology as a function of tidal and wave regime. In: Leatherman, S.P.I. (Ed.), *Barrier Islands*. Academic Press, New York, 1–29.
- Henderson, P., 1984. *General Geochemical*

- Properties and Abundances of the Rare Earth Elements. En: Henderson, P. (Ed.). *Rare Earth Element Geochemistry. Developments in Geochemistry 2*, Elsevier, 1–32.
- Høgdaahl, O.T., Melsom, S., Bowen, V.T., 1968. Neutron Activation Analysis of Lanthanide Elements in Sea Water. *Advances in Chemistry Series 73*, 308–325.
- Hoyle, J., Elderfield, H., Gledhill, A., Greaves, M., 1984. The behaviour of the rare earth elements during mixing of river and sea waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 48, 143–149.
- Hudson-Edwards, K.A., Schell, C., Macklin, M., 1999. Mineralogy and geochemistry of alluvium contaminated by metal mining in the Rio Tinto area, southwest Spain. *Applied Geochemistry* 14, 1015–1030.
- Ingri, J., Widerlund, A., Land, M., Gustafsson, O., Andersson, P., Öhlander, B., 2000. Temporal variations in the fractionation of the rare earth elements in a boreal river; the role of colloidal particles. *Chemical Geology* 166, 23–45.
- Johannesson, K.H., Hawkins, D.L.Jr., Cortes, A., 2006. Do Archean chemical sediments record ancient seawater rare earth element patterns?. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, 871–890.
- Johannesson, K.H., Lyons, W.B., 1995. Rare-earth element geochemistry of Colour Lake, an acidic freshwater lake on Axel Heiberg Island, Northwest Territories, Canada. *Chemical Geology* 119, 209–223.
- Johannesson, K.H., Zhou, X., 1999. Origin of middle rare earth elements enrichments in acid waters of a Canadian High Arctic lake. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61, 153–165.
- Julivert, M., Fontboté, J., Ribeiro, A., Conde, L., 1974. Mapa Tectónico de la Península Ibérica y Baleares, escala 1:1.000.000 (Memoria Explicativa). Instituto Geológico y Minero de España, Madrid. 113 p.
- Keasler, K.M., Loveland, W.D., 1982. Rare Earth Elemental Concentrations in Some Pacific Northwest Rivers. *Earth and Planetary Science Letters* 61, 68–72.
- Kersten, M., Förstner, U., 1986. Chemical fractionation of heavy metals in anoxic estuarine and coastal sediments. *Water Science and Technologies* 18, 121–130.
- Kim, K-H., Byrne, R.H., Lee, J.H., 1991. Gadolinium behavior in seawater: a molecular basis for gadolinium anomalies. *Marine Chemistry* 36, 107–120.
- Klinkhammer, G., Elderfield, H., Hudson, A., 1983. Rare earth elements in seawater near hydrothermal vents. *Nature* 305, 185–188.
- Klinkhammer, G.P., Elderfield, H., Edmond, J.M., Mitra, A., 1994. Geochemical implications of rare earth element patterns in hydrothermal fluids from mid-ocean ridges. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58, 5105–5113.
- Koeppenkastrop, D., De Carlo, E.H., 1992. Sorption of rare-earth elements from seawater onto synthetic mineral particles: an experimental approach. *Chemical Geology* 95, 251–263.
- Koeppenkastrop, D., De Carlo, E.H., 1993. Uptake of rare earth elements from solution by metal oxides. *Environmental Science and Technologies* 27, 1796–1802.
- Koeppenkastrop, D., De Carlo, E.H., Lewis, S., 1991. Scanning tunneling microscopy of marine hydrothermal sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55, 3459–3465.
- Lanesky, D.E., Logan, B.W., Brown, R.G., Hine, A.C., 1979. A new approach to portable vibracoring underwater and on land. *Journal of Sedimentary Petrology* 39, 655–657.
- Leblanc, M., Morales, J.A., Borrego, J., Elbaz-Poulichet, E., 2000. 4,500-years-old mining pollution in southwestern Spain: long-term implications for modern mining pollution. *Economic Geology* 95, 655–662.
- Lee, G., Bigham, J.M., Faure, G., 2002. Removal of trace metals by coprecipitation with Fe, Al and Mn from natural waters contaminated with acid mine drainage in the Ducktown Mining District, Tennessee. *Applied Geochemistry* 17, 569–581.
- Leistel, J.M., Marcoux, E., Thiéblemont, D., Quesada, C., Sánchez, A., Almodóvar, G.R., Pascual, E., Sáez, R., 1998. The volcanic-hosted massive sulphide deposits of the Iberian Pyrite Belt -Review and preface to the Thematic Issue. *Mineralium Deposita* 33, 2–30.

- Lerche, D., Nozaki, Y., 1998. Rare earth elements of sinking particulate matter in the Japan Trench. *Earth and Planetary Science Letters* 159, 71–86.
- López-Archilla, A.I., Marín, I., Amils, R., 2001. Microbial community composition and ecology of an acidic aquatic environment: the Tinto river, Spain. *Microbial Ecology* 41, 20–35.
- López-Julián, P.L., Mandado-Collado, J.M., 2002. Extracciones secuenciales de metales pesados. Aplicación en Ciencias Geológicas. *Estudios Geológicos* 58, 133–144.
- López-Sánchez, J.F., Rubio, R., Samitier, C., Rauret, G., 1996. Trace metal partitioning in marine sediments and sludges deposited off the coast of Barcelona (Spain). *Water Research* 30, 153–159.
- Martin, J.M., Hogdahl, O., Philippot, J.P., 1976. Rare earth element supply to the ocean. *Journal of Geophysical Research* 81, 3119–3124.
- Martincic, D., Kwokal, Z., Branica, M., 1990. Distribution of zinc, lead, cadmium and copper between different size fractions of sediments II. The Krka River Estuary and the Kornati Islands (Central Adriatic Sea). *Science of the Total Environment* 95, 217–225.
- Masuzawa, T., Koyama, M., 1989. Settling Particles with Positive Ce Anomalies from the Japan Sea. *Geophysical Research Letters* 16, 503–506.
- McLennan, S.M., 1989. Rare earth elements in sedimentary rock: influence of provenance and sedimentary processes. En: Lipin, B.R., Mckay, G.A. (Eds), *Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements*, 169–200.
- Michard, A., Albarede, F., Michard, G., Minster, J.F., Charlou, J.L., 1983. Rare-Earth Elements and Uranium in High-Temperature Solutions from East Pacific Rise Hydrothermal Vent Field (13° N). *Nature* 303, 795–797.
- Migdisov, A.A., Balashov, Yu.A., Sharkov, I.V., Sherstennikov, O.G., Ronov, A.B., 1994. Rare Earth Elements in the Major Lithologic Rock Types in the Sedimentary Cover of the Russian Platform. *Geokhimiya* 32, 789–803.
- Milliman, J.D., Syvitski, J.P.M., 1992. Geomorphic/Tectonic control of sediment discharge to the ocean: the importance of small mountainous rivers. *Journal of Geology* 100, 525–544.
- Millward, G.E., 1995. Proceses affecting trace element speciation in estuaries: a review. *Analyst* 120, 609–614.
- Moffet, J.W., 1990. Microbially mediated cerium oxidation in seawater. *Nature* 345, 421–423.
- Morales, J.A., 1993. Sedimentología del Estuario del Río Guadiana (SO España-Portugal). Ph.D Thesis, Universidad de Sevilla, 300 p.
- Morales, J.A., Borrego, J., Ballesta, M., 2004. Influence of Harbour Construtions on Morphosedimentary changes in the Tinto-Odiel estuary mouth (South-West Spain). *Environmental Geology* 46, 151–164.
- Moreno, C., González, F., 2004. Estratigrafía de la Zona Sudportuguesa. En: Vera, J.A. (Ed.), *Geología de España*. Instituto Geológico y Minero de España, 201–205.
- Moreno, C., González, F., Sáez, R., Sierra, S., 2003. Inicio del vulcanismo en el sector de Calañas (Faja Pirítica Ibérica). Caracterización y datación. *Geogaceta* 33, 67–70.
- Morillo, J., Usero, J., Gracia, I., 2002. Partitioning of metals in sediments from the Odiel River (Spain). *Environment International* 28, 263–271.
- Morillo, J., Usero, J., Gracia, I., 2004. Heavy metal distribution in marine sediments from the southwest coast of Spain. *Chemosphere* 55, 431–442.
- Nance, W.B., Taylor, S.R., 1976. Rare earth element patterns and crustal evolution-I. Australian post-Archean sedimentary rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 40, 1539–1551.
- Nelson, C.H., Lamothe, P.J., 1993. Heavy metal anomalies in the Tinto and Odiel River and estuary system, Spain. *Estuaries* 16, 496–511.
- Nieto, J.M., Capitán, M.A., Sáez, R., Almodóvar, G.R., 2003. Beudantite: a natural sink for As and Pb in sulfide oxidation processes. *Applied Earth Sciences* 112, 293–296.
- Nordstrom, D.K., Alpers, C.N., 1999a. Geochemistry of acid mine waters. En: Plumlee, G.S., Logsdon, M.J. (Eds.), *The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits, Part A. Processes, Techniques, and Health Issues*: Society of Economic Geologists, *Rev. Econ. Geol.* 6A, 133–156.

- Nordstrom, D.K., Alpers, C.N., 1999b. Negative pH, efflorescent mineralogy, and consequences for environmental restoration at the Iron Mountain Superfund site, California. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 96, 3455–3462.
- Nordstrom, D.K., Carlson-Foszcz, V., Oreskes, N., 1995. Rare Earth Element (REE) fractionation during acidic weathering of San Juan Tuff, Colorado. Abstract, *Ann. Mtg. Geol. Soc. Am.*, New Orleans, LA.
- Nozaki, Y., Zhang, J., Amakawa, H., 1997. The fractionation between Y and Ho in the marine environment. *Earth and Planetary Science Letters* 148, 329–340.
- Ohta, A., Kawabe, I., 2001. REE (III) Adsorption onto Mn Dioxide (δ -MnO₂) and Fe Oxyhydroxide: Ce(III) Oxidation by δ -MnO₂. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65, 695–703.
- Olías, M., Cerón, J. C., Fernández, I., De la Rosa, J., 2005. Distribution of rare earth elements in an alluvial aquifer affected by acid mine drainage: the Guadiamar aquifer (SW Spain). *Environmental Pollution* 135, 53–64.
- Olías, M., Nieto, J.M., Sarmiento, A.M., Cerón, J.C., Cánovas, C., 2004. Seasonal water quality variations in a river affected by acid mine drainage: The Odiel River (South West Spain). *Science of the Total Environment* 333, 267–281.
- Palmer, M.R., 1985. Rare earth elements in foraminifera tests. *Earth and Planetary Science Letters* 73, 285–298.
- Pendón, J.G., Morales, J.A., 1997. Facies deposicionales holocenas de la Costa de Huelva: propuesta de nomenclatura para litofacies estuarinas. *Cuadernos de Geología Ibérica* 22, 165–190.
- Pendón, J.G., Morales, J.A., Borrego, J., Jiménez, I., Lopez, M., 1998. Evolution and Unit architecture in a tidal channel environment along the mesotidal coast of Huelva. SW Spain: Evidence for a change from tide to wave domination. *Marine Geology* 143, 43–62.
- Piper, D.Z., 1974. Rare Earth Elements in the Sedimentary Cycle: A Summary. *Chemical Geology* 14, 285–304.
- Pomies, C., Cocherie, A., Guerrot, C., Marcoux, E., Lancelot, J., 1998. Assessment of the precision and accuracy of lead-isotope ratios measured by TIMS for geochemical applications: example of massive sulfide deposits (Rio Tinto, Spain). *Chemical Geology* 144, 137–149.
- Quevauviller, P., Rauret, G., Muntau, H., Ure, A.M., Rubio, R., Lopez-Sanchez, J.F., Fiedler, H.D., Griepink, B., 1994. Evaluation of a sequential extraction procedure for the determination of extractable trace metal contents in sediments. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 349, 808–814.
- Quinn, K.A., Byrne, R.H., Schijf, J., 2004. Comparative scavenging of yttrium and the rare earth elements in seawater: competitive influences of solution and surface chemistry. *Aquatic Geochemistry* 10, 59–80.
- Ramesh, R., Ramanathan, A.L., James, R.A., Subramanian, V., Jacobsen, S.B., Holland, H.D., 1999. Rare earth elements and heavy metal distribution in estuarine sediments of east coast of India. *Hydrobiologia* 397, 89–99.
- Rauret, G., López-Sánchez, J.F., Sahuquillo, A., Rubio, R., Davidson, C., Ure, A., Quevauviller, P., 1999. Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. *Environmental Monitoring* 1, 57–61.
- Regenspurg, S., Brand, A., Peiffer, S., 2004. Formation and stability of schwertmannite in acidic mining lakes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68, 1185–1197.
- Rodríguez-Ramírez, A., Rodríguez-Vidal, J., Gracia, F.J., Cáceres, J.M., Guerrero, V., Cantano, M., 1996. Post-flandrian eustatic curve in Cadiz Gulf (SW Spain). State of the art, Mediterranean and Black sea shorelines. *INQUA Newsletter* 18, 7–12.
- Rodríguez-Vidal, J., 1987. Modelo de evolución geomorfológica de la flecha litoral de Punta Umbría. Huelva. España. *Cuaternario y Geomorfología* 1, 247–256.
- Ruiz, F., 2001. Trace metals in estuarine sediments of southwestern Spain. *Marine Pollution Bulletin* 42, 481–489.
- Ruiz, F., Borrego, J., González-Regalado, M.L., López-González, N., Carro, B., Abad, M., 2008. Impact of millennial mining activities on sediments and microfauna of the Tinto

- River estuary (SW Spain). *Marine Pollution Bulletin* 56, 1258–1264.
- Ruiz, F., González-Regalado, M.L., Borrego, J., Morales, J.A., 1997. The response of ostracod assemblages to recent pollution and sedimentary processes in the Huelva Estuary, SW Spain. *Science of the Total Environment* 207, 91–103.
- 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, south-western Spain. *Environmental Geology* 34, 270–278.
- Ruiz, F., González-Regalado, M.L., Borrego, J., Abad, M., Pendón, J.G., 2004. Ostracoda and foraminifera as short-term tracers of environmental changes in very polluted areas: the Odiel Estuary (SW Spain). *Environmental Pollution* 129, 49–61.
- Ruiz, F., González-Regalado, M.L., Pendón, J.G., Abad, M., Olías, M., Muñoz, J.M., 2005. Correlation between foraminifera and sedimentary environments in recent estuaries of Southwestern Spain: Applications to holocene reconstructions. *Quaternary International* 140–141, 21–36.
- Sabater, S., Buchaca, T., Cambra, I., Catalán, I., Guasch, H., Ivorra, N., Muñoz, I., Navarro, E., Real, M., Romani, A., 2003. Structure and function of benthic algal communities in an extremely acid river. *Journal of Phycology* 39, 481–489.
- Sáez, R., Moreno, C., 1997. Geology of the Puebla de Guzmán anticlinorium. En: Barriga, F.J.A.S., Carvalho, D. (Eds.), *Society of Economic Geologists, Littleton, USA. Guidebook Series 27*, 131–136.
- Sáez, R., Pascual, E., Toscano, M., Almodóvar, G.R., 1999. The Iberian Type of volcano-sedimentary massive sulphide deposits. *Mineralium Deposita* 34, 549–570.
- Sahuquillo, A., López-Sánchez, J.F., Rubio, R., Rauret, G., Thomas, R.P., Davidson, C.M., Ure, A.M., 1999. Use of a certified reference material for extractable trace metals to assess sources of uncertainty in the BCR three-stage sequential extraction procedure. *Analytica Chimica Acta* 382, 317–327.
- Sáinz, A., 1999. Estudio de la contaminación química de origen minero en el río Odiel. Ph.D. Thesis, Universidad de Córdoba.
- Sáinz, A., Grande, J.A., de la Torre, M.L., 2003. Odiel River, acid mine drainage and current characterisation by means of univariate analysis. *Environment International* 29, 51–59.
- Sáinz, A., Grande, J.A., de la Torre, M.L., 2004. Characterisation of heavy metal discharge into the Ria of Huelva. *Environment International* 30, 557–566.
- Sáinz, A., Grande, J.A., de la Torre, M.L., Sánchez-Rodas, D., 2002. Characterisation of sequential leachate discharges of mining waste rock dumps in the Tinto and Odiel rivers. *Journal of Environmental Management* 64, 345–53.
- Sáinz, A., Ruiz, F., 2006. Influence of the very polluted inputs of the Tinto–Odiel system on the adjacent littoral sediments of southwestern Spain: A statistical approach. *Chemosphere* 62, 1612–1622.
- Salomons, W., Förstner, U., 1984. *Metals in the Hydrocycle*. Springer-Verlag, New York, 349 p.
- Sánchez-España, J., Velasco, F., Yusta, I., 2000. Hydrothermal alteration of felsic volcanic rocks associated with massive sulphide deposition in the northern Iberian Pyrite Belt (SW Spain). *Applied Geochemistry* 15, 1265–1290.
- Sánchez-España, J.S., Pamo, E.L., Santofimia, E., Aduvire, O., Reyes, J., Baretino, D., 2005. Acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt (Odiel river watershed, Huelva, SW Spain): Geochemistry, mineralogy and environmental implications. *Applied Geochemistry* 20, 1320–1356.
- Sarmiento, A.M., 2008. Estudio de la contaminación por drenajes ácidos de mina de las aguas superficiales en la cuenca del río Odiel (SO España). Ph.D. Thesis, Universidad de Huelva, 352 p.
- Sarmiento, A.M., Casiot, C., Nieto, J.M., Elbaz-Poulichet, F., Olías, M., 2005. Variación estacional en la especiación y movilidad de Fe y As en aguas afectadas por drenajes ácidos de mina en la cuenca del río Odiel (Huelva). *Geogaceta* 37, 115–118.

- Schermerhorn, L.J.G., 1971. An outline stratigraphy of the Iberian Pyrite Belt. *Boletín Geológico y Minero* 82, 239–268.
- Schijf, J., De Baar, H.J.W., Millero, F.J., 1995. Vertical distributions and speciation of dissolved rare earth elements in the anoxic brines of Bannock Basin, eastern Mediterranean Sea. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 3285–3299.
- Sholkovitz E.R., Landing, W.M., Lewis, B.L., 1994. Ocean particle chemistry: The fractionation of rare earth elements between suspended particles and seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58, 1567–1579.
- Sholkovitz, E., 1992. Chemical evolution of Rare Earth Elements: fractionation between colloidal and solution phases of filtered river water. *Earth and Planetary Science Letters* 114, 77–84.
- Sholkovitz, E., Szymczak, R., 2000. The estuarine chemistry of rare earth elements: comparison of the Amazon, Fly, Sepik and Gulf of Papua systems. *Earth and Planetary Science Letters* 178, 299–309.
- Sholkovitz, E.R., 1993. The geochemistry of rare-earth elements in the Amazon River estuary. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57, 2181–2190.
- Sholkovitz, E.R., 1995. The aquatic chemistry of rare earth elements in rivers and estuaries. *Aquatic Geochemistry* 1, 1–34.
- Sholkovitz, E.R., Church, T.M., Arimoto, R., 1993. Rare earth element composition of precipitation, precipitation particles, and aerosols. *Journal of Geophysical Research* 98, 20587–20599.
- Sholkovitz, E.R., Elderfield, H., 1988. The cycling of dissolved rare-earth elements in Chesapeake Bay. *Global Biogeochemical Cycles* 2, 157–176.
- Singh, A.K., Hasnain, S.I., Banerjee, D.K., 1999. Grain size and geochemical partitioning of heavy metals in sediments of the Damodar River a tributary of the lower Ganga, India. *Environmental Geology* 39, 90–98.
- Stecko, J.R.P., Bendell-Young, L.I., 2000. Contrasting the geochemistry of suspended particulated matter and deposited sediments within and estuary. *Applied Geochemistry* 15, 753–775.
- Stuiver, M., Reimer, P.J., 1993. Extended 14C data base and revised CALIB 3.0 14C age calibration program. *Radiocarbon* 35, 215–230.
- Stuiver, M., Reimer, P.J., Bard, E., Beck, J.W., Burr, G.S., Hughen, K.A., Kromer, B., McCormac, G., Van Der Plicht, J., Spurk, M., 1998. INTCAL98 Radiocarbon age calibration 24,000–0 ca BP. *Radiocarbon* 40, 1041–1083.
- Sverjensky, D.A., 1984. Europium Redox Equilibria in Aqueous Solution. *Earth and Planetary Science Letter* 67, 70–78.
- Tachikawa, K., Jeandel, C., Vangriesheim, A., Dupre, B., 1999. Distribution of Rare Earth Elements and Neodymium Isotopes in Suspended Particles of the Tropical Atlantic Ocean (EUMELI Site). *Deep Sea Research (Part I)* 46, 733–755.
- Tang, J., Johannesson, K.H., 2003. Speciation of rare earth elements in natural terrestrial waters: assessing the role of dissolved organic matter from the modeling approach. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67, 2321–2339.
- Taylor, S.R., McLennan, S.M., 1985. *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*. Blackwell, Oxford, 312 p
- Taylor, S.R., McLennan, S.M., 1988. The significance of the Rare Earths in Geochemistry and Cosmochemistry. En: Gschneider, K.A.J., Eyring, L. (Eds.), *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* 11, 485–578.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C., Bisson, M., 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry* 51, 844–851.
- Tornos, F., 2006. Environment of formation and styles of volcanogenic massive sulfides: the Iberian Pyrite Belt. *Ore Geology Reviews* 28, 259–307.
- Ure, A.M., Quevauviller, Ph., Muntau, H., Griepink, B., 1993. Speciation of heavy metals in solids and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission of the European Communities. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 51, 135 p.
- Vaithyanathan, P., Ramanathan, A.L., Subramanian, V., 1993. Transport and distri-

- bution of heavy metals in Cauvery river. *Water, Air, and Soil Pollution* 71, 13–28.
- Van Geen, A., Adkins, J.F., Boyle, E.A., Nelson, C.H., Palanques, A., 1997. A 120 yr record of widespread contamination from mining of the Iberian pyrite belt. *Geology* 25, 291–294.
- Verplanck, P.L., Nordstrom, D.K., Taylor, H.E., Kimball, B.A., 2004. Rare earth element partitioning between hydrous ferric oxides and acid mine water during iron oxidation. *Applied Geochemistry* 19, 1339–1354.
- Webster, J.G., Swedlund, P.J., Webster, K.S., 1998. Trace metal adsorption onto acid mine drainage iron (III) oxy hydroxy sulfate. *Environmental Science Technology* 32, 1361–1368.
- Wentworth, C.K., 1922. A scale of grade and class terms for clastic sediments. *Journal of Geology* 30, 377–392.
- Williams, D.J., Bigham, J.M., Cravotta, C.A., Traina, S.J., Anderson, J.E., Lyon, J.G., 2002. Assessing mine drainage pH from the color and spectral reflectance of chemical precipitates. *Applied Geochemistry* 17, 1273–1286.
- Worrall, F., Pearson, D.G., 2001. Water–rock interaction in an acidic mine discharge as indicated by rare earth element patterns. *Geochim. Cosmochim. Acta* 65, 3027–3040.
- Yang, S.Y., Lim, D.I., Jung, H.S., Oh, B.C., 2004. Geochemical composition and provenance discrimination of coastal sediments around Cheju Island in the southeastern Yellow Sea. *Marine Geology* 206, 41–53.
- Yu, J., Heo, B., Choi, I., Chang, H., 1999. Apparent solubilities of schwertmannite and ferrihydrite in natural stream waters polluted by mine drainage. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63, 3407–3416.
- Yu, K-C., Tsai, L-J., Chen, S-H., Ho, S-T., 2001. Correlation analyses on binding behavior of heavy metals with sediment matrices. *Water Research* 35, 2417–2428.
- Zazo, C., Goy, J.L., Somoza, L., Dabrio, C.J., Belluomini, G., Improta, S., Lario, J., Bardaji, T., Silva, P.G., 1994. Holocene sequence of sea-level fluctuation in relation to climatic trends in the Atlantic-Mediterranean linkage coast. *Journal of Coastal Research* 10, 933–945.
- Zazo, C., Lezine, A.M., Borja, F., Denèfle, M., Dabrio, C.J., Lario, J., Rodríguez-Vidal, J., Goy, J.L., Bardají, T., Díaz del Olmo, F., Cáceres, L.M., Clemente, L., Baeteman, C., Rodríguez-Ramirez, A., 1996. Holocene coastal progradation changes and peat bog development in SW Spanish coast. *INQUA, MBSS Newsletter*, 13–17 p.
- Zettler, L.A., Gómez, F., Zettler, E., Keenan, B.G., Amils, R., Sogin, M.L., 2002. Eukaryotic diversity in Spain's River of Fire. *Nature* 417, 137.
- Zhang, C., Wang, L., Zhang, S., Li, X., 1998. Geochemistry of rare earth elements in the mainstream of the Yangtze River, China. *Applied Geochemistry* 13, 451–462.
- Zhang, Y.S., Amakawa, H., Nozaki, Y., 1994. The comparative behaviours of yttrium and lanthanides in the seawater of the North Pacific. *Geophysical Research Letters* 21, 2677–2680.
- Zhu, W., Kennedy, M., de Leer, E.W.B., Zhou, H., Alaerts, G.J.F.R., 1997. Distribution and modelling of rare earth elements in Chinese river sediments. *The Science of the Total Environment* 204, 233–243.
- Zoumis, T., Schmidt, A., Grigorova, L., Calmano, W., 2001. Contaminants in sediments: remobilisation and demobilisation. *Science of the Total Environment* 266, 195–202.

CAPÍTULO II

Variación estacional de las características texturales en los sedimentos intermareales del estuario de los ríos Tinto y Odiel (SO España)

N. López-González, J.A. Morales, J. Borrego, B. Carro
Geogaceta 40, 291-294 (2006)

VARIACIÓN ESTACIONAL DE LAS CARACTERÍSTICAS TEXTURALES EN LOS SEDIMENTOS INTERMAREALES DEL ESTUARIO DE LOS RÍOS TINTO Y ODIEL (SO ESPAÑA)

Seasonal variation of the textural characteristics in the intertidal sediments of the Tinto and Odiel river estuaries (SW Spain)

Nieves López-González, Juan Antonio Morales, José Borrego, Berta Carro

Departamento de Geología, Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Huelva, Campus El Carmen, 21071 Huelva, España

Abstract

The seasonal evolution of the textural characteristics in sediments along the Tinto and Odiel river estuaries has been studied by means of 12 sediment traps. The fine-grained material is associated with flocculation and decantation processes that take place at the zones of saline mixing and acid neutralization of both estuaries. The bed load deposits are related with two different processes. In winter they are located at the confluence area of the fluvial and tidal currents, while in spring and summer, they are redistributed by the tidal currents that deposit them in the central zones of the estuaries.

Keywords: seasonal variation, sediment traps, sediment texture, Tinto and Odiel estuary.

1. Introducción y localización

El presente trabajo tiene como objetivo el análisis de la dinámica sedimentaria a partir del estudio de la evolución textural de los sedimentos, como consecuencia de la interacción entre las corrientes fluviales y mareales, en los estuarios de los ríos Tinto y Odiel, mediante el uso de trampas de sedimento.

La desembocadura de los ríos Tinto y Odiel se localiza en el sector central de la Costa de Huelva y está constituida por dos estuarios que comparten el sector marino junto con las principales barreras de cierre (Fig. 1). Se trata de estuarios mesomareales (rango medio de 2,1 m) drenados por corrientes de marea débiles, aunque pueden alcanzar más de 1 m/s durante los máximos

de las mareas vivas (Borrego, 1992). Los Ríos Tinto y Odiel presentan una dinámica típica de ríos mediterráneos, con caudales marcados por una importante irregularidad interanual sumada a una acusada variación estacional. El flujo medio mensual es de 49,8 Hm³, que puede oscilar entre 100 Hm³/mes durante las estaciones húmedas y menos de 5 Hm³/mes durante el periodo seco (Borrego, 1992). Esta irregularidad hace que en un invierno húmedo puedan producirse importantes avenidas, mientras que en verano el caudal resulta prácticamente nulo (Morales et al., 2005).

El estudio de las características texturales de los sedimentos constituye uno de los aspectos principales en el conocimiento de las propiedades físico-químicas de los sistemas estuarinos, ya que en ellos tienen

lugar importantes contrastes entre masas de agua diferentes. La variación estacional de la textura sedimentaria permite establecer las principales zonas de depósito de la carga de fondo y la localización de la zona de mezcla salina, ya que en esos momentos es cuando se producen los procesos de floculación y decantación, quedando ambos registrados en los sedimentos. En el estuario de los ríos Tinto y Odiel habría que añadir, a las zonas de mezcla salina, aquellas que corresponden a los procesos de neutralización ácida (Carro et al., 2006), ya que se pasa de valores de pH comprendidos entre 2,5–3,5 a valores superiores a 7 en muy poco espacio. Este proceso afectaría a la sedimentación en el mismo sentido que la mezcla salina, produciendo el depósito de material fino en las zonas donde tiene lugar el principal contraste de pH.

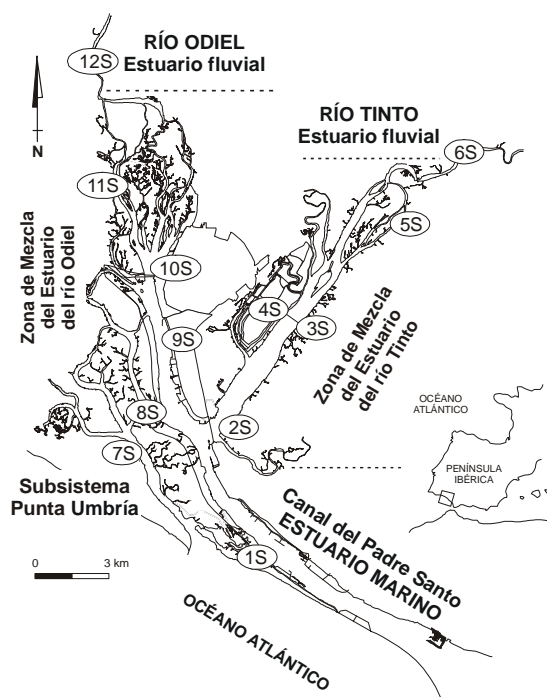


Fig. 1. Localización de las 12 trampas de sedimentos en el estuario de los ríos Tinto y Odiel.

Fig. 1. Local setting of the 12 sediment traps in the Tinto and Odiel river estuary.

2. Muestreo y metodología

Para este trabajo se ha recogido, de forma

estacional, el sedimento más reciente depositado en el estuario de los ríos Tinto y Odiel durante el año 2004. El muestreo se ha realizado mediante la colocación de 12 trampas de sedimento (Fig. 1) fabricadas con planchas cuadradas de PVC de 50 cm² atravesadas por un cilindro del mismo material que permite su anclaje en el terreno y su localización visual sin interferir con las corrientes. Dichas trampas se situaron en la zona intermareal de cada punto de muestreo, de manera que el sedimento recogido fue el correspondiente al depositado durante el repunte de pleamar. El sedimento óxido más superficial se recogió en recipientes de polipropileno, tratados con HNO₃ y lavados con agua destilada milli-Q, que se almacenaron refrigerados a 4 °C hasta su llegada al laboratorio donde fueron secados en una estufa a 60 °C hasta alcanzar peso constante.

El análisis granulométrico se realizó en húmedo en un analizador de partículas láser Malvern Mastersizer 2000 (Malvern Instruments Ltd, UK) de la Universidad de Huelva. Se determinaron los tamaños de partícula comprendidos entre 2 mm y 0,02 μm agrupándolos, según la escala de tamaños de grano propuesta por Wentworth (1922), en arena (< 2000–63 μm), limo (63–4 μm) y arcilla (< 4 μm). Cada muestra se midió por triplicado durante 30 s, con descansos de 10 s entre medidas, con un rango de oscurecimiento comprendido entre 10 y 20%, y una velocidad de agitación de 1500–2000 rpm.

3. Variación estacional de la textura del sedimento

Para la descripción de las características texturales del sedimento se ha utilizado el diagrama ternario de Folk (1954), que permite clasificar el sedimento en función de su contenido en arena, limo y arcilla, junto con la variación longitudinal de las

mismas características en los estuarios de los ríos Tinto y Odiel.

3.1. Estuario del río Tinto

En el estuario del río Tinto el tamaño de grano dominante es el limo, constituyendo el 53% del sedimento, seguido de la arena (31%) y de la arcilla (16%), por lo que el sedimento depositado en este estuario durante el periodo de estudio es, principalmente, limo arenoso (Fig. 2).

En invierno (Fig. 2A) el sedimento con mayor contenido en arena se concentra en los dos extremos del estuario, es decir en las zonas cercanas al aporte fluvial (6s) y en las más cercanas a la costa (1s), como respuesta a la bipolaridad del aporte sedimentario. Las tendencias en los contenidos de limo y arcilla son prácticamente paralelas y contrarias a la de arena. Las mayores proporciones de sedimento fino se localizan en la zona central del estuario (2s, 3s y 4s), donde tienen lugar los procesos de mezcla salina y neutralización ácida durante el invierno (Carro et al., 2006). En la zona de confluencia del estuario del río Tinto con el Canal del Padre Santo (CPS), se deposita el contenido máximo anual de arcilla coincidiendo con una de las zonas de máxima creación de materia en suspensión por mezcla salina del estuario (Carro et al., 2006). La textura del sedimento depositado en uno de los canales secundarios del estuario (5s) es más gruesa que las de la zona central, debido a su mayor cercanía a la zona de descarga fluvial que durante este periodo es lo suficientemente importante como para circular por estos canales.

En primavera (Fig. 2B) las proporciones entre las diferentes fracciones granulométricas de todas las muestras se homogeneizan. El contenido en arena aumenta respecto al periodo anterior, rondando el 36% aunque, al contrario que en invierno, es mínimo en la zona de mayor

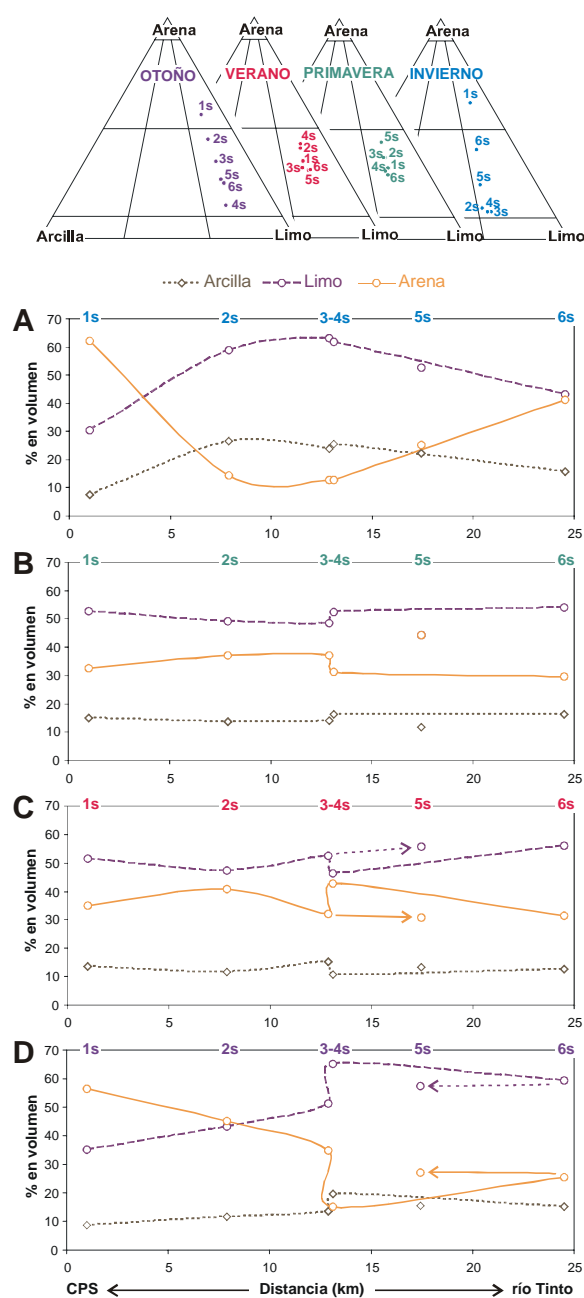


Fig. 2. Clasificación textural del sedimento (Folk, 1954) y evolución longitudinal en el estuario del río Tinto. A) Invierno, B) primavera, C) verano, y D) otoño.

Fig. 2. Textural classification of the sediments (Folk, 1954) and longitudinal evolution across the Tinto river estuary. A) Winter, B) spring, C) summer, and D) autumn.

influencia fluvial (6s). En este mismo punto se producen las mayores proporciones de limo y arcilla, que van disminuyendo hacia las zonas centrales del estuario, al contrario que el porcentaje de arena. En el sector

central del estuario se establecen dos zonas de circulación preferente de masas de agua, gracias a la existencia de cuerpos de acreción arenosos intermareales y submareales que dividen el canal principal estuarino. Como consecuencia, durante este periodo, se empiezan a hacer patentes pequeñas diferencias texturales entre los sedimentos depositados a ambos lados del canal principal estuarino. Así, la trampa 4s recoge, principalmente, el sedimento procedente de la descarga fluvial, mientras que en la 3s se depositan sedimentos con mayor influencia marina. La gran irregularidad en las precipitaciones y, por tanto, en el caudal del río Tinto, hacen que la trampa 5s comience a desconectarse de los aportes fluviales, ya que éstos solo llegan en momentos de descarga abundante. De esta forma, el sedimento depositado en esta última zona del estuario estaría condicionado por las corrientes mareales y los aportes procedentes de la escorrentía superficial lateral sobre los cantiles plio-pleistocenos adyacentes.

En verano (Fig. 2C) la textura media de los sedimentos es muy similar a la de primavera, sin embargo, durante este periodo la influencia fluvial es prácticamente nula. Las proporciones relativas entre los grupos de tamaños de grano se homogeneizan, por lo que apenas se aprecian diferencias entre ellos. En la zona central se puede observar una inversión respecto a la primavera en las curvas de evolución longitudinal, de forma que el mayor contenido en arena tiene lugar en 4s, donde a su vez se producen los menores contenidos en limo y arcilla. En las trampas del margen E del estuario se aprecia un aumento en los contenidos de limo y arcilla, y una tendencia contraria en la arena que alcanza su valor mínimo en 5s. Durante el verano la influencia fluvial solo se detecta en las zonas altas del sistema (Carro et al., 2006) debido a que durante

este periodo el río Tinto permanece prácticamente seco.

En otoño (Fig. 2D) comienzan de nuevo las lluvias y, con ellas, las descargas fluviales, desarrollándose una distribución longitudinal en las texturas sedimentarias similar a la de invierno. Los mayores contenidos de arena proceden del CPS acumulándose, principalmente, en 2s (que muestra el mayor porcentaje de arena anual) y disminuyendo hacia el interior del sistema por la zona de circulación preferente mareal (margen E del estuario), al contrario de lo que ocurre con el contenido en limo y arcilla que aumentan en el mismo sentido. El sedimento procedente de la descarga fluvial está constituido principalmente por limo que, al introducirse en el sistema, se deposita en 4s, donde se detecta el contenido máximo anual y que coincide con la zona donde vuelven a establecerse los límites para la neutralización ácida y mezcla salina de otoño (Carro et al., 2006). Durante este periodo el agua fluvial vuelve a circular por los canales secundarios, donde se localiza 5s, de manera que su textura vuelve a relacionarse con la fuente de aporte fluvial. La existencia de dos zonas de circulación preferente se hace más patente en otoño, ya que las características texturales de los sedimentos localizados en la misma zona del estuario pero en márgenes opuestos (3s–4s), no solo son diferentes sino que parecen estar relacionados, cada una de ellos, con su principal fuente de aporte.

3.2. Estuario del río Odiel

El tamaño de grano dominante en el estuario del río Odiel sigue siendo el limo (45%), aunque en menor proporción que en el estuario del Tinto, seguido de la arena (43%) y la arcilla (12%), por lo que la textura del sedimento que caracteriza al estuario para el periodo de estudio es el limo

arenoso, aunque en las zonas más internas puede llegar a ser arena limosa.

En invierno (Fig. 3A) tiene lugar una gradación longitudinal en la textura del sedimento, con los mayores contenidos de arena en los extremos fluvial (12s) y marino (1s), al igual que ocurría en el estuario del río Tino. A partir de 12s donde el sedimento es una arena limosa, que presenta el mayor porcentaje de arena anual, se produce un descenso en el contenido aguas abajo en 9s, es decir, hacia la zona de confluencia con el CPS. Del mismo modo, el sedimento arenoso procedente de la costa disminuye desde 1s hasta el mismo punto. Los contenidos en limo y arcilla presentan una tendencia contraria a la anterior, aumentando gradualmente hasta alcanzar sus valores más altos en las trampas 9s y 10s, respectivamente. Esta zona coincide con la establecida por Carro et al. (2006) para los procesos de mezcla salina y neutralización ácida que tienen lugar a lo largo del canal principal del estuario del río Odiel durante el invierno.

En primavera (Fig. 3B), al contrario que en invierno, las texturas más finas se encuentran en los extremos marino y fluvial, siendo este último el que presenta el mayor contenido anual en arcilla del estuario del río Odiel. Este hecho podría estar relacionado con la presencia de algas observadas durante el muestreo, que favorecerían la retención del sedimento mas fino. El sedimento fino también se acumula en 10s, zona donde tienen lugar los procesos de mezcla salina y neutralización ácida en primavera (Carro et al., 2006). El mayor contenido en arena se produce a lo largo de uno de los canales secundarios de la zona interna del sistema (11s), por el que circula preferentemente el agua fluvial. Hay que tener en cuenta que en la zona alta del estuario, el sedimento arenoso se localiza principalmente en barras fluviales mientras que el fangoso lo hace en zonas de sombra

hidrodinámica. De esta forma, en la trampa 11s se produciría una mezcla de sedimentos, principalmente fluviales, con altos contenidos en arena que descenderían aguas abajo hasta la trampa 10s.

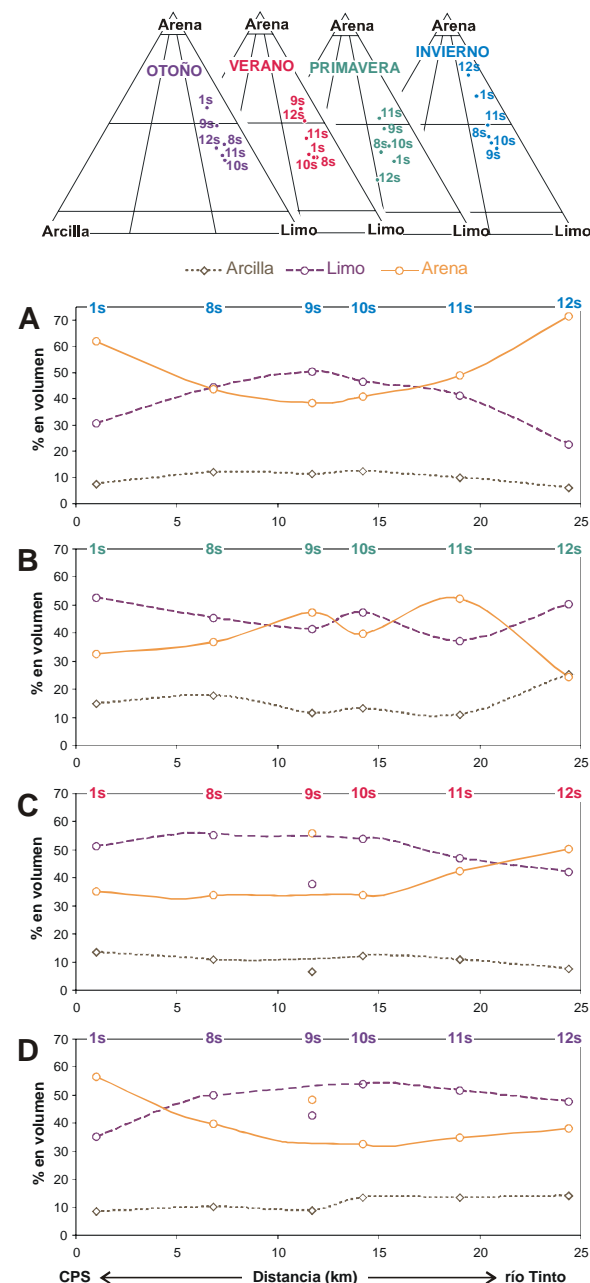


Fig. 3. Clasificación textural del sedimento (Folk, 1954) y evolución longitudinal en el estuario del río Odiel. A) Invierno, B) primavera, C) verano, y D) otoño.

Fig. 3. Textural classification of the sediments (Folk, 1954) and longitudinal evolution across the Odiel river estuary. A) Winter, B) spring, C) summer, and D) autumn.

En verano (Fig. 3C) se puede observar una gradación longitudinal en la textura del sedimento, desde la zona fluvial hasta la zona de confluencia con el CPS, con un descenso del contenido en arena y un aumento en el de limo y arcilla en este sentido, si no se tiene en cuenta la textura de la trampa 9s, ya que presenta valores anómalos y opuestos en arena y fango. La zona comprendida entre 8s y 10s, muestra los mayores porcentajes de limo y arcilla junto con los menores de arena. Durante este período el caudal del río es muy bajo, por lo que las características fluviales quedan restringidas a la zona alta del sistema (Carro et al., 2006), mientras que en el resto del estuario dominan los procesos mareales.

En otoño (Fig. 3D) empiezan a diferenciarse, al igual que en invierno, dos zonas de aporte principales. Una fluvial con un mayor contenido en limo, que aumenta hacia la zona central del estuario, y un menor contenido en arena, que disminuye en el mismo sentido. La otra fuente de aporte procede de la costa, con un mayor porcentaje en arena, que desciende hacia el interior del estuario, y un menor porcentaje en limo, que muestra una tendencia contraria. La zona de confluencia de ambas fuentes se produciría en el entorno de 10s, coincidiendo con la zona donde se producen los procesos de mezcla salina durante este periodo (Carro et al., 2006). Las características del sedimento depositado en 9s siguen mostrando las mismas relaciones anómalas que las observadas durante el verano.

3.3. Canal del Padre Santo y Subsistema Punta Umbría

La descripción textural del sedimento depositado en las dos trampas localizadas en estas zonas del estuario se ha realizado por separado, ya que en el primer caso se

trata de la zona marina compartida por los estuarios de los ríos Tinto y Odiel que, aunque se ha tenido en cuenta a la hora de describir la situación sedimentaria en ambos estuarios, recoge un sedimento con gran influencia marina debido a su cercanía a la costa. En el segundo caso, se trata de una zona desconectada de los aportes fluviales de ambos ríos y conectada directamente con el mar, donde se depositan unos sedimentos con características predominantemente marinas.

En la trampa situada en el Canal del Padre Santo (1s) el sedimento presenta un contenido medio en arena del 47%, que puede aumentar hasta más del 60% durante el invierno (arena limosa) o disminuir hasta un 32% en primavera (limo arenoso). El porcentaje medio de sedimento fino es de un 11% de arcilla y un 42% de limo, aunque ambos presentan variaciones marcadamente estacionales al igual que la arena (Fig. 4). El contenido en fango muestra una tendencia contraria a la arena, alcanzando los valores máximos durante primavera-verano, con más del 13% de arcilla y más del 51% de limo, mientras que en invierno-otoño ambos descienden, hasta menos del 9% en arcilla y menos del 36% en limo.

En la trampa situada en el Subsistema Punta Umbría (7s) el sedimento presenta una textura más gruesa que el resto de trampas del estuario. Este sedimento se puede clasificar como una arena limosa (Fig. 4) con un valor medio del 66% en arena, aunque puede llegar a alcanzar más del 80% en invierno, debido a la influencia de los temporales que introducen mayores contenidos de arena por el canal principal de distribución mareal. Los valores mínimos se observan en verano con cerca de un 55% de arena. El valor medio del contenido en limo es del 29%, aunque durante el invierno no alcanza el 16%, mientras que en primavera puede llegar hasta casi el 38%, favorecido por los procesos de fijación

debido a la presencia de algas. El contenido medio de arcilla es del 5%, alcanzando los valores máximos en primavera y mínimos en verano.

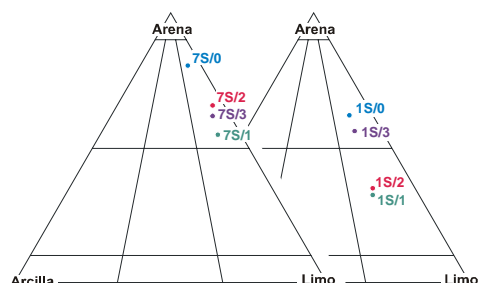


Fig. 4. Clasificación textural de los sedimentos del Subsistema Punta Umbría (7s) y Canal del Padre Santo (1s) (0: invierno, 1: primavera, 2: verano, 3: otoño).

Fig. 4. Textural classification of the sediments from Subsistem Punta Umbría (7s) and Padre Santo Channel (1s) (0: winter, 1: spring, 2: summer, 3: autumn).

4. Interpretación dinámica

El material fino de los estuarios de los ríos Tinto y Odiel está asociado con los procesos de floculación y decantación que se producen en las zonas de mezcla salina y neutralización ácida de ambos estuarios. El desplazamiento de la zona con mayor contenido en material fino está relacionado con la diferente posición de las zonas de mezcla, de tal forma que se situará en posiciones más bajas en invierno y más altas en verano.

La carga de fondo se relaciona con dos procesos diferentes. En invierno la zona de acumulación preferente de la carga de fondo se sitúa en la confluencia de las corrientes fluviales con el flujo mareal. Durante la primavera y el verano, las

corrientes mareales distribuyen el sedimento grueso por el resto del sistema estuarino apareciendo los máximos de arena en la zona central del estuario. Este proceso explicaría las diferencias texturales entre los márgenes del canal estuarino del Tinto, ya que la arena introducida en las zonas altas del sistema durante el invierno es redistribuida posteriormente por la marea.

Agradecimientos

Este trabajo se ha realizado gracias a una beca FPU del MEC y ha sido financiado por el proyecto REN2002-03979 (CICYT) y la Junta de Andalucía (PAI RNM-276).

Referencias

- Borrego, J., 1992. Sedimentología del estuario del río Odiel (Huelva, SO España). Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla, 296 pp.
- Carro, B., Borrego, J., López-González, N., Lozano-Soria, O., 2006. Procesos de mezcla de un estuario afectado por drenaje de aguas ácidas (Ría de Huelva, España). *Geogaceta* 39, 115–118.
- Folk, R.L., 1954. The distinction between grain size and mineral composition in sedimentary rock nomenclature. *Journal of Geology* 62, 344–359.
- Morales, J.A., Pons, J.M., Cantano, M., 2005. Introducción al análisis de los riesgos de inundación en las riberas de las áreas estuarinas: El caso de las poblaciones adyacentes a la Ría de Huelva (SO España). *Geogaceta* 37, 243–246.
- Wentworth, C.K., 1922. A scale of grade and class terms for clastic sediments. *Journal of Geology* 30, 377–392.

CAPÍTULO III

Variación estacional de los contenidos en carbono orgánico, inorgánico y azufre en los sedimentos del estuario de los ríos Tinto y Odiel (SO España)

N. López-González, J. Borrego, J.A. Morales, B. Carro
Geogaceta 40, 295–298 (2006)

VARIACIÓN ESTACIONAL DE LOS CONTENIDOS EN CARBONO ORGÁNICO, INORGÁNICO Y AZUFRE EN LOS SEDIMENTOS DEL ESTUARIO DE LOS RÍOS TINTO Y ODIEL (SO ESPAÑA)

Seasonal variation of the organic carbon, inorganic carbon and sulfur contents in sediments of the Tinto and Odiel river estuary (SW Spain)

Nieves López-González, José Borrego, Juan Antonio Morales, Berta Carro

Departamento de Geología, Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Huelva, Campus El Carmen, 21071 Huelva, España

Abstract

The study of 12 sediment traps located in the Tinto and Odiel river estuary show the influence of the acid contributions in the seasonal variation of the organic carbon, inorganic carbon and sulfur contents. The seasonal relationships between organic carbon and sulfur (C/S) have allowed determining environmental conditions of the estuarine system. In this way, the winter conditions correspond to a normal marine environment, whereas the rest of the year changes between euxinic and semi-euxinic conditions. This is due to the high rate of evaporation that takes place in the intertidal zone, which favours sulphate precipitation.

Keywords: seasonal variation, sediment traps, C/S ratio, environmental conditions, Tinto and Odiel estuary.

1. Introducción

Los sedimentos estuarinos se caracterizan por presentar altas concentraciones de carbono orgánico ya que se trata de ambientes muy productivos y ricos en materia orgánica. Este hecho, favorece la formación de sulfuros por la actividad bacteriana, ya que en los estuarios pueden darse, periódicamente, condiciones reductoras. El contenido en carbono inorgánico suele corresponder a las conchas de organismos bentónicos, por lo que puede utilizarse como un indicativo de condiciones marinas.

La relación que existe entre el carbono orgánico y el azufre (C/S) ha sido ampliamente estudiada con el fin de

determinar las condiciones ambientales de diferentes ambientes deposicionales (Leventhal, 1983). Un ambiente marino normal (condiciones óxicas) se identifica por una correlación positiva entre el carbono orgánico y el azufre (Berner y Raiswell, 1983). Por el contrario, los ambientes euxínicos (condiciones anóxicas-sulfídicas) están relacionados con altas concentraciones de azufre y bajos valores de carbono orgánico (Leventhal, 1983).

El objetivo de este trabajo es caracterizar la evolución estacional de los contenidos en carbono orgánico, inorgánico y azufre del estuario formado por los ríos Tinto y Odiel, además de establecer las posibles variaciones de las condiciones ambientales del sistema a partir de las relaciones C/S que

se producen estacionalmente.

2. Localización

El estuario de los ríos Tinto y Odiel se localiza en la costa de Huelva (Fig. 1), que está caracterizada por un régimen mesomareal semidiurno con un rango medio de 2,1 m (Borrego, 1992). Las cuencas de

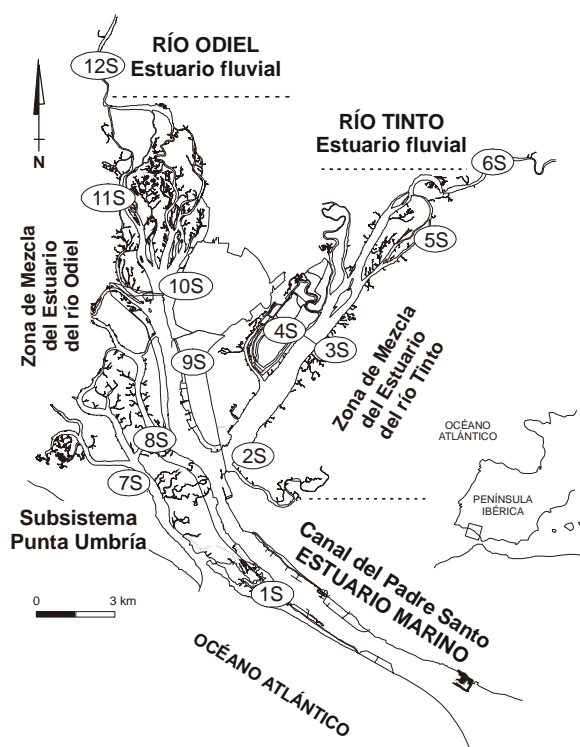


Fig.1. Localización de las 12 trampas de sedimentos en el estuario de los ríos Tinto y Odiel.

Fig. 1. Local setting of the 12 sediment traps in the Tinto and Odiel river estuary.

drenaje de ambos ríos atraviesan los materiales de la Faja Pirítica Ibérica, que contiene una de las mayores masas de sulfuros polimetálicos del mundo. Los procesos de alteración natural de sulfuros junto con la intensa explotación minera de la zona, son la causa del bajo pH (< 3) de las aguas de ambos ríos, que son capaces de transportar hasta 1200 mg/l de sulfatos disueltos y grandes concentraciones de metales pesados (Grande et al., 2000). La descarga media de los ríos Tinto y Odiel es

de 98 Hm³/año y 500 Hm³/año, respectivamente (Grande et al., 2000). Debido al marcado carácter estacional y a la gran irregularidad interanual en los caudales de ambos ríos, en los meses húmedos (desde octubre a marzo) pueden alcanzar hasta 100 Hm³ o por el contrario, no superar los 5 Hm³ durante los meses secos (desde mayo a septiembre) (Borrego, 1992).

3. Metodología

Se ha realizado un muestreo estacional a lo largo del año 2004 a partir de 12 trampas de sedimentos (López-González et al., 2006) localizadas en el estuario de los ríos Tinto y Odiel. (Fig. 1). Las muestras se secaron a 60 °C hasta alcanzar peso constante y se pulverizaron en un mortero de ágata. El análisis de carbono orgánico (C_o) y azufre (S) se realizó en un horno de inducción LECO de los Servicios Centrales de I+D de la Universidad de Huelva. El carbono inorgánico (C_i) se determinó tras aplicar un ataque con HCl 1:1 en muestras duplicadas, calculándose por diferencia de peso con las muestras sin atacar. Se utilizaron estándares intermedios de azufre y carbonato cálcico cada 5 muestras, obteniéndose una desviación estándar < 0,6 en todo el proceso.

4. Variación estacional del contenido en carbono y azufre

Para la descripción de los contenidos en C_o, C_i y S en los sedimentos del estuario, se han representado las variaciones longitudinales de dichos elementos por separado a lo largo del estuario del río Tinto y del estuario del río Odiel. En ambos casos, la mayor parte del carbono total es de tipo orgánico, ya que debido a las características ácidas de las aguas fluviales la presencia de C_i en el sedimento se restringe a las zonas del estuario marino.

4.1. Estuario del río Tinto

El contenido en C_o aumenta progresivamente hacia el interior del estuario, mientras que el C_i desciende desde el Canal del Padre Santo (CPS) hacia las zonas internas del sistema, independientemente de la estación del año. La proporción media de S en el sedimento es del 1,7% en peso y suele presentar la misma variación longitudinal que el C_o .

En invierno (Fig. 2A) tiene lugar un aumento del contenido en C_o hacia las zonas internas del estuario, observándose 2 zonas con diferente pendiente. En la primera zona (desde 2s hasta la zona media del estuario 3s–4s), el contenido en C_o se mantiene relativamente constante con un valor medio del 2,2%. A partir de aquí, se produce un aumento progresivo hacia el interior del sistema hasta alcanzar un valor de 3,7% en los sedimentos de la zona fluvial (6s). Por el contrario, el contenido en C_i aumenta hacia la zona marina, con una tendencia contraria a la anterior, siendo máximo en el CPS (0,6%) y nulo en las zonas internas del estuario. El porcentaje de S se mantiene muy constante (0,8%) aunque puede observarse un aumento hacia la zona de mayor influencia fluvial, donde tiene lugar una importante precipitación de sulfatos, alcanzándose más de 1% en peso de S.

En primavera (Fig. 2B) el C_o presenta una tendencia similar a la de invierno, con un aumento hacia el interior del sistema (6s), donde se produce el valor máximo anual (4,5%). Sin embargo, esta tendencia muestra una cierta diferencia en las trampas situadas a ambos lados del canal principal estuarino (3s–4s) que podría estar relacionada con diferencias texturales en los sedimentos de ambas zonas. El C_i sigue presentado la misma evolución que en invierno, aunque se puede observar un salto en los contenidos de 3s y 4s contrario al del C_o . El contenido en S es más elevado que durante el invierno

debido a una mayor tasa de evaporación, mostrando la misma tendencia que el C_o , aunque en este caso se aprecia una diferencia de más del doble en las dos trampas situadas en márgenes opuestos del canal principal estuarino (3s–4s). La trampa

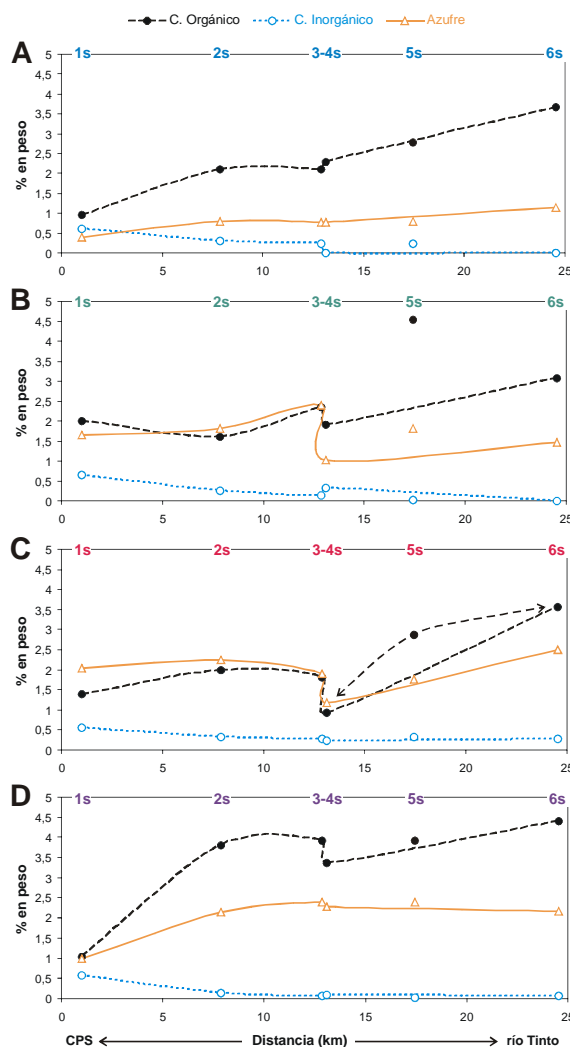


Fig. 2. Variación estacional del contenido en carbono orgánico, carbono inorgánico y azufre (% en peso) a lo largo del estuario del río Tinto. A) Invierno, B) primavera, C) verano, y D) otoño.

Fig. 2. Seasonal variation of the organic carbon, inorganic carbon and sulfur contents (weight %) across the Tinto river estuary. A) Winter, B) spring, C) summer, and D) autumn.

5s muestra una concentración anormalmente alta de C_o (4,5%) y un contenido en S superior al que le correspondería si siguiera la tendencia general. Esto puede deberse a

la existencia de unas condiciones más restringidas en cuanto a la circulación de agua, ocasionadas por su localización en el estuario.

En verano (Fig. 2C) se pueden observar dos zonas en el estuario, en relación con los contenidos de C_o y S, que coinciden con las descritas en invierno. La zona comprendida entre 2s y 3s, muestra una ligera tendencia a la disminución en ambos elementos, con un salto de concentración entre ambos lados del canal estuarino principal (3s y 4s). A partir de 4s se produce un aumento en el C_o y S hasta la trampa situada en la zona de mayor influencia fluvial, que muestra el valor de S más elevado del año (2,5%), relacionado con una fuerte tasa de evaporación y la consecuente precipitación de sulfatos. Durante este periodo la presencia de C_i se detecta en todos los puntos del sistema con unos valores de concentración similares (0,28% de media), debido a que el proceso de neutralización ácida tiene lugar aguas arriba por la escasez de aportes fluviales. La trampa 5s sigue mostrando un contenido en C_o mayor al que le correspondería, aunque en este caso parece estar más relacionado con el valor que aparece en la zona fluvial, ya que durante este periodo las descargas fluviales apenas tienen importancia y ambas zonas podrían presentar unas características similares.

En otoño (Fig. 2D) se sigue observando la misma zonación en el estuario, aunque debido a que los valores de C_o y S son muy similares a lo largo de todo el sistema, las diferencias son menos acusadas entre las zonas. Los contenidos medios en C_o y S son los más elevados (3,9% y 2,3%, respectivamente) y los más homogéneos de todo el año. Al contrario que en los casos anteriores, los valores de C_i son los más bajos, observándose un aumento brusco al llegar a la trampa 2s, la más cercana a la zona marina del sistema. Este hecho indica un

desplazamiento de los aportes fluviales ácidos aguas abajo del estuario, debido a un aumento significativo del caudal del río Tinto originado por las precipitaciones de otoño.

4.2. Estuario del río Odiel

En general, el estuario del río Odiel muestra unos valores en carbono y S ligeramente inferiores a los observados en el estuario del río Tinto, debido probablemente a una diferencia textural entre los sedimentos de ambos sistemas (López-González et al., 2006).

En invierno (Fig. 3A) se puede observar, desde las zonas externas del sistema, un aumento del contenido en C_o hasta llegar a las trampas situadas en la zona de mezcla (9s y 10s), que presentan un valor muy similar. A partir de aquí, se produce un descenso brusco en 11s, localizado en uno de los canales secundarios por el que circula preferentemente la descarga fluvial, para volver a aumentar en la zona de mayor influencia fluvial (12s). El contenido en S presenta una tendencia contraria a la anterior, aumentando progresivamente hasta llegar a 11s y disminuyendo hacia el interior del sistema. El contenido en C_i no parece estar relacionado con los elementos anteriores, ya que en las zonas de influencia fluvial no se detecta en los sedimentos y a partir de 9s experimenta un aumento progresivo hacia las zonas de influencia marina.

En primavera (Fig. 3B) los contenidos en carbono son similares a los de invierno, mientras que los de S son algo superiores por un aumento de la tasa de evaporación. Durante este periodo el valor mínimo de C_o se desplaza aguas abajo hacia la trampa 9s, mientras que el máximo de S continúa en la trampa 11s. Los mayores contenidos de C_o se encuentran en la zona de mezcla alta descendiendo bruscamente en la trampa

12s. El S se mantiene muy constante a lo largo del canal principal estuarino, mostrando la misma tendencia que el C_o a partir de la trampa 10s. Al igual que durante el invierno, la presencia de C_i es nula hasta llegar a 9s.

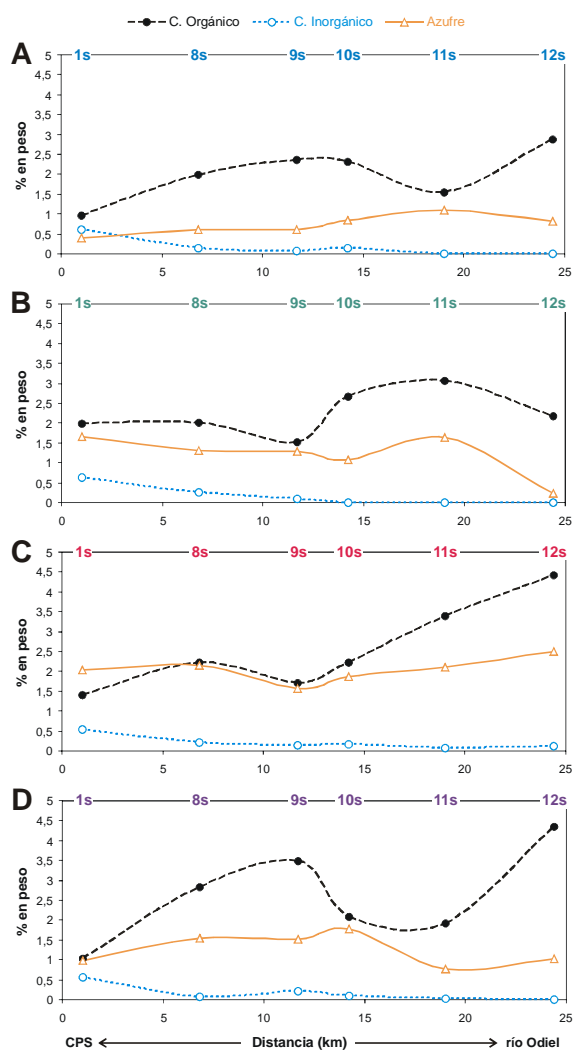


Fig. 3. Variación estacional del contenido en carbono orgánico, carbono inorgánico y azufre (% en peso) a lo largo del estuario del río Odiel. A) Invierno, B) primavera, C) verano, y D) otoño.

Fig. 3. Seasonal variation of the organic carbon, inorganic carbon and sulfur contents (weight %) across the Odiel river estuary. A) Winter, B) spring, C) summer, and D) autumn.

En verano (Fig. 3C) las tendencias de C_o y S se hacen similares, presentando ambas un valor mínimo en 9s. Aguas arriba de esta zona se produce un aumento progresivo en

los contenidos de C_o y S hasta alcanzar la zona de influencia fluvial, donde presentan los valores más elevados de todo el año (4,4% y 2,5%, respectivamente). Por su parte, el contenido en C_i también alcanza el valor medio mayor del año (0,14%), pudiendo detectarse en todas las muestras del sistema.

En otoño (Fig. 3D) el contenido en C_o de la trampa 9s se invierte, convirtiéndose en un máximo relativo a partir del cual descienden los valores tanto aguas abajo como aguas arriba, aunque en este último sentido vuelve a aumentar hasta la trampa fluvial 12s, donde alcanza su valor más elevado. El contenido en S presenta su valor más alto en 10s, zona a partir de la cual disminuye en ambos sentidos, aunque los valores aguas abajo son más elevados y homogéneos que los de aguas arriba. El C_i apenas se detecta en las zonas altas del estuario, aumentando su contenido hacia 9s.

4.3. Canal del Padre Santo y Subsistema Punta Umbría

Se ha considerado necesario realizar una descripción por separado de las trampas 1s (Canal del Padre Santo) y 7s (Subsistema Punta Umbría), ya que al estar la primera localizada en la zona marina compartida por los estuarios de los ríos Tinto y Odiel y aunque se ha tenido en cuenta en la evolución de ambos sistemas, recoge sedimentos con una importante influencia marina debido a su cercanía a la costa. En el caso de la segunda, su localización totalmente desconectada de los aportes fluviales de ambos ríos, hace que los sedimentos depositados en ella sean predominantemente marinos.

La trampa 1s presenta un contenido medio del 1,3% en C_o , del 0,6% en inorgánico y del 1,3% en S. Los valores más altos de C_o se producen en primavera y verano, probablemente debido a que son las

épocas de mayor productividad orgánica, apareciendo gran cantidad de algas en el estuario. El contenido en S presenta los valores más elevados durante los mismos periodos, mientras que el porcentaje en C_i se mantiene bastante constante a lo largo de todo el año.

La trampa 7s muestra los menores contenidos medios en C_o y S, con un 0,6% y un 0,5%, respectivamente. El C_i se mantiene prácticamente constante a lo largo del año, con un valor medio del 0,1%. En esta zona, los mayores porcentajes en carbono y S tienen lugar en primavera y otoño, mientras que los menores ocurren en invierno y verano, por lo que no parece guardar ninguna relación con el resto del sistema estuarino.

5. Relación entre carbono orgánico y azufre (C/S)

En general, el contenido medio del estuario en C_o es del 2,4% en peso, frente a un 0,17% de C_i y un 1,4% de S. La relación entre el carbono orgánico y el azufre presenta un buen grado de correlación estacional en los periodos correspondientes al invierno y al verano (Tabla I), siendo menor en otoño e inexistente en primavera. La relación C/S es de 2,05 para todo el

		Carbono orgánico			
		Invierno	Primavera	Verano	Otoño
Azufre	Invierno	0,755**			
	Primavera		0,379		
	Verano			0,791**	
	Otoño				0,677*

Tabla I. Coeficientes de correlación de Pearson para el carbono orgánico y el azufre de los sedimentos del estuario de los ríos Tinto y Odiel (correlaciones significativas en negrita para *p<0,05 y **p<0,01).

Table I. Pearson correlation coefficients for organic carbon and sulfur from sediments of the Tinto and Odiel river estuary (In bold are significant correlations of *p<0.05 and **p<0.01).

sistema, por lo que de acuerdo con los límites de 2,8±0,8 establecidos por Berner y Raiswell (1983), se trataría de un ambiente marino normal, aunque si se analizan las condiciones estacionales por separado (Fig. 4), puede observarse como en muchas ocasiones el ambiente se caracteriza por unas condiciones euxínicas o semi-euxínicas en las que la relación C/S varía entre 0,5–1,5 (Raiswell y Berner, 1985).

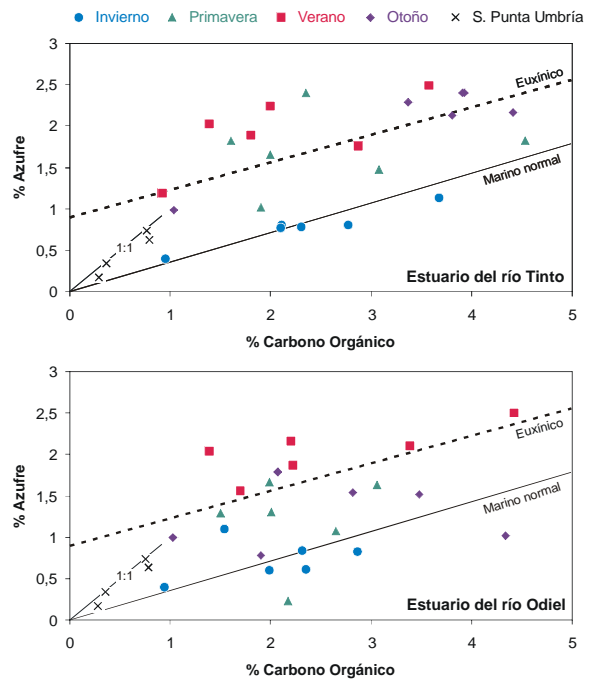


Fig. 4. Representación de la concentración de carbono orgánico y de azufre (% en peso) para los sedimentos del estuario de los ríos Tinto y Odiel.

Fig. 4. Plots of the concentration of organic carbon and sulphur (weight %) in sediments from Tinto and Odiel river estuary.

En el estuario del río Tinto, las condiciones marinas normales solo se producen en invierno con un valor medio de la relación C/S de 2,9. El resto del año las condiciones ambientales del estuario son de afinidad euxínica, variando entre 1,6 (otoño) y 1,1 (verano). Este hecho está relacionado con la existencia de altas concentraciones de sulfato disuelto en las aguas fluviales que, debido a un aumento de la tasa de evaporación, precipitan en las zonas

intermareales de borde de canal produciendo un aumento significativo del contenido en S de los sedimentos, que posteriormente se transforma en monosulfuros y bisulfuros de Fe (Borrego et al., 1998).

El estuario del río Odiel muestra condiciones marinas normales en invierno (2,9) y otoño (2,2), mientras que primavera y verano se dan unas condiciones euxínicas (1,7 y 1,2, respectivamente). El importante aumento del contenido en S que tiene lugar en verano se debe a que la zona intermareal está sometida a una elevada tasa de evaporación y, al igual que en el estuario del Tinto, se produce una mayor precipitación de sulfatos (Borrego et al., 1998). Hay que destacar que en primavera, la trampa 12s presenta la relación C/S más elevada de todo el sistema, con un valor de 9,5 muy cercano a las condiciones de ambientes fluviales (Raiswell y Berner, 1985).

Las muestras del Subsistema Punta Umbría muestran una relación C/S prácticamente de 1:1, aunque durante el invierno y el verano son más cercanas a unas condiciones marinas normales, mientras que en primavera y otoño son de tipo semi-euxínicas.

Agradecimientos

Este trabajo se ha realizado gracias a una beca FPU del MECD y ha sido financiado por el proyecto REN2002-03979 (CICYT) y la

Junta de Andalucía (PAI RNM-276).

Referencias

- Berner, R.A., Raiswell, R., 1983. Burial of organic carbon and pyrite sulfur in sediments over Phanerozoic time: A new theory. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 47, 855–862.
- Borrego, J., López, M., Pendón, J.G., Morales, J.A., 1998. C/S ratios in estuarine sediments of the Odiel River-Mouth, SW Spain. *Journal of Coastal Research* 14, 1276–1283.
- Borrego, J., 1992. Sedimentología del estuario del río Odiel (Huelva, SO España). Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla, 296 pp.
- Dean, W.E., Arthur, M.A., 1989. Iron-sulfur-carbon relationships in organic-carbon-rich sequences I, Cretaceous Western Interior Seaway. *American Journal of Science* 289, 708–743.
- Grande, J.A., Borrego, J., Morales, J.A., 2000. A study of heavy metal pollution in the Tinto–Odiel estuary in southwestern Spain using factor analysis. *Environmental Geology* 39, 1095–1101.
- Leventhal, J.S., 1983. An interpretation of carbon and sulfur relationships in Black Sea sediments as indicators of environments of deposition. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 47, 133–137.
- López-González, N., Morales, J.A., Borrego, J., Carro, B., 2006. Variación estacional de las características texturales en los sedimentos intermareales del estuario de los ríos Tinto y Odiel (SO España). *Geogaceta* 40, 291–294.
- Raiswell, R., Berner, R.A., 1985. Pyrite formation in euxinic and semi-euxinic sediments. *American Journal of Science* 285, 710–724.

CAPÍTULO IV

Discrepancy on rare earth fractionation patterns in estuarine sediments as a consequence of acid mine drainage: A case study of SW Spain

N. López-González, J. Borrego, B. Carro
En preparación

DISCREPANCY ON RARE EARTH FRACTIONATION PATTERNS IN ESTUARINE SEDIMENTS AS A CONSEQUENCE OF ACID MINE DRAINAGE: A CASE STUDY OF SW SPAIN

Nieves López-González¹, José Borrego², Berta Carro²

¹ Instituto Español de Oceanografía, Centro Oceanográfico de Málaga, Puerto Pesquero s/n, 29640, Fuengirola, Spain

² Departamento de Geología, Universidad de Huelva, Avda. Tres de Marzo, s/n, 21071 Huelva, Spain

Abstract

The processes of seawater dilution and acid neutralization cause valuable effects on REE fractionation and they have been studied in the sediments of the Tinto and Odiel estuary. It can be observed a different behavior between Light REE (LREE) related to Middle (MREE) and Heavy REE (HREE). A relative La depletion is observed as a consequence of the low pH values influence that prevents LREE removal from de solution to the suspended matter. Otherwise, when acid neutralization occurs an increasing in the La content is related to the preferential LREE removal over MREE and HREE. In such conditions, three main fractionation patterns have been distinguished. The first one shows a slightly MREE enriched shape in sediments placed at the fluvial zone. The second one displays a significant depletion on LREE and a nearly flat tendency on MREE and HREE toward the estuarine mixing zone. The third one is enriched in total REE and show a relative LREE and MREE enrichment. Looking at the evolution of these patterns, the pH is the key variable on REE fractionation in environments affected by acid mine drainage.

Keywords: REE fractionation; sediment; acid and saline mixing; Tinto and Odiel estuary.

1. Introduction

It is well known that REE behave as a group of elements quite sensitive to changes in environmental conditions, so they have been widely used as tracers of geochemical processes in a large variety of sedimentary environments (Elderfield, 1988; Goldstein and Jacobsen, 1988; German and Elderfield, 1989; Elderfield et al., 1990; Smedley, 1991; Klinkhammer et al., 1994; Sholkovitz, 1995; Johannesson et al., 1996; Van Middlesworth and Wood, 1998; Zhang et al., 1998; Johannesson and Zhou, 1999; Leybourne et al., 2000; Nozaki et al., 2000; Haley et al., 2004). Most studies focused on partitioning between dissolved and particulate phases

have been made on rivers and estuaries (Martin et al., 1976; Hoyle et al., 1984; Goldstein and Jacobsen, 1988; Sholkovitz and Elderfield, 1988; Elderfield et al., 1990; Sholkovitz, 1993, 1995; Nozaki et al., 2000; Sholkovitz and Szymczak, 2000; Lawrence and Kamber, 2006), because these are the places where large removal of REE occurs due to mixing processes that involves water bodies of different features (fluvial, estuarine and ocean waters). The studies on deposited sediments in those environments are less common and only in a few cases they are focussed on the REE behavior in estuarine sediments (Elderfield et al., 1990; Gouveia et al., 1993; Ramesh et al., 1999; Borrego et al., 2004, 2005).

The geochemical features of estuarine sediments are highly influenced not only for the water mixing processes but also for the environmental conditions that prevail where they are settled. From a general point of view, estuaries display two kinds of sediments, those made inside by means of flocculation and precipitation, and those coming from dynamic processes (fluvial input and tide). The former keep the geochemical features prevailing on the place where they are produced. The latter show the geochemical sings of their source after few or not modifications. This fact must be taken into account to establish new sampling strategies that allow collecting only those sediments that characterize the study conditions.

The peculiarity of the Tinto and Odiel estuary is that not only saline mixing takes place inside, as in other estuaries, but also acid mixing processes are superimposed to the previous ones due to the great acidity ($\text{pH} < 3$) of the river waters (Borrego, 1992; Braungardt et al., 2003). The Tinto and Odiel estuary has been studied from many points of view mainly related to the importance of its polluting load, because it is one of the most polluted systems in the world (Nelson and Lamothe, 1993; Borrego et al., 2002; Sáinz et al., 2004). So nowadays, the large heavy metal content of the waters and sediments of this estuary is relatively well known (Nelson and Lamothe, 1993; Van Geen et al., 1997; Hudson-Edwards et al., 1999; Leblanc et al., 2000; Borrego et al., 2002; Braungardt et al., 2003; López-González et al., 2006). In addition, detailed facies analysis and the Holocene evolution of the sedimentary infilling from the last pulsation of the Flandrian transgression (6000 years ago), have been widely studied (Borrego et al., 1995; Pendón y Morales, 1997; Borrego et al., 1999; Dabrio et al., 2000). On the other hand, there are scarce papers related to REE behavior in this

system, except those that deals on water and suspended matter by Elbaz-Poulichet and Dupuy (1999) and on surficial and Holocene sediments by Borrego et al. (2004, 2005).

The main goal of this study is to determine the REE fractionation pattern related to acid-saline mixing processes by means of the characterization of surficial sediments settled in different environmental conditions along the Tinto and Odiel estuary. The obtained results constitute the first study on estuarine sediments where saline mixing and acid neutralization processes come together in a natural system affected by acid mine drainage (AMD).

2. Regional setting

The estuary of the Tinto and Odiel Rivers is placed at the northwest of the Gulf of Cadiz in the Atlantic Ocean (Fig. 1). Dynamically, the estuary has a strong tidal influence that controls water mixing processes within the system. Tidal wave propagation follows a weak hypersynchronous model with a mean range of 2.10 m, ranging from 1.63 m (average neap tides) to 2.90 m (average spring tides) (Borrego et al., 1995). The landward estuarine limits are established at the localities of Gibraleon (Odiel estuary) and Niebla (Tinto estuary) where the tidal effect is insignificant (Borrego, 1992; Braungardt et al., 2003).

The Tinto and Odiel River basins drain the volcanogenic massive sulphide deposits of the Iberan Pyrite Belt (IPB) at the southernmost part of the Iberian Variscan Massif (SW Spain). The IPB is one of the largest metallogenic provinces in the world (Leistel et al., 1998; Sáez et al., 1999) that has been mined since the last 5000 years (Davis et al., 2000). The natural alteration of these sulphide masses and the acid mine drainage (AMD) originated in these zones, over centuries, determine the hydrochemical features of both rivers that show extremely

low pH (< 3) and high contents of sulphates, Fe, and metals like Al, Mn, Cu, Zn, Cd, and Pb (Nelson and Lamothe, 1993; Van Geen et al., 1997; Elbaz-Poulichet et al., 1999; Davis et al., 2000; Achterberg et al., 2003; Braungardt et al., 2003; Sáinz et al., 2004; Olías et al., 2004; Cánovas et al., 2007). The fresh water inflow from these rivers reflects

a significant seasonal and year-to-year variation. The marked seasonality of this inflow is due to the rainy season (from October to March) when 100 Hm³ per month can be reached and the dry period (from May to September) with average monthly volume of less than 5 Hm³ (Borrego, 1992).

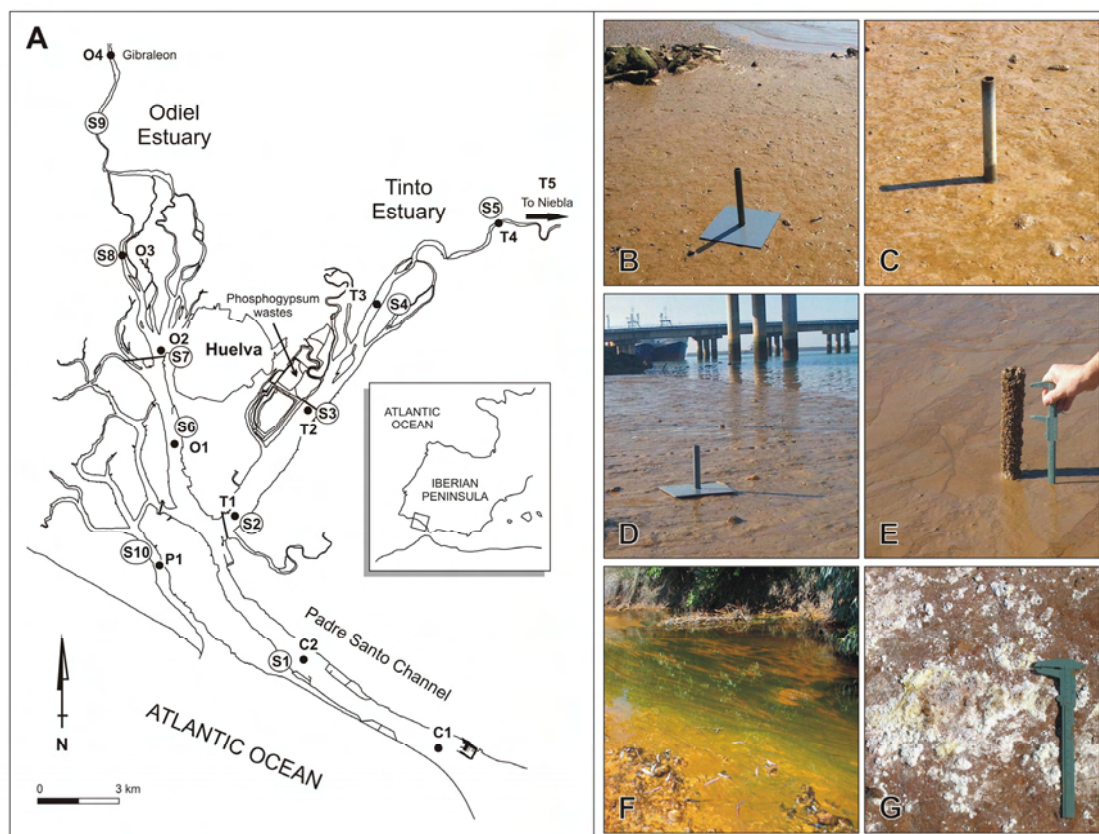


Fig. 1. (A) General setting of the Tinto and Odiel estuaries with indication of the water samples (Padre Santo Channel: C1 to C2, Tinto estuary: T1 to T5, Odiel estuary: O1 to O4, and Punta Umbría Channel: P1) and the sediment traps (Padre Santo Channel: S1, Tinto estuary: S2 to S5, Odiel estuary: S6 to S9, and Punta Umbría Channel: S10), (B) sediment trap at site S3 and (C) the trap at the moment of sampling, (D) sediment trap at site S7 and (E) the trap at the moment of sampling, (F) algal plants at the Tinto channel, and (G) sulphate salt precipitates.

3. Methodology

3.1. Sediment traps

The sampling was conducted in February 2004 by means of sediment traps that were placed in December 2003 at 10 points along the Tinto and Odiel estuary. These traps were distributed as follows (Fig. 1A): four at

the Tinto estuary (S2, S3, S4, and S5), four at the Odiel estuary (S6, S7, S8, and S9), one at the confluence channel of both estuaries (S1), and the last one at a point without fluvial input, where tidal water was the main source of sediments (S10). To assess that collected sediments belonged to recent deposition, a group of sediment traps were made of 50 cm² PVC-square and were

placed along the intertidal zone (Fig. 1B-E). The uppermost oxic sediment layer was carefully removed by a plastic spoon and stored into acid-washed polypropylene bottles that were immediately transported to the laboratory where they kept at 4 °C.

3.2. Water pH and chlorinity

The hydrochemical features considered in this study were pH and chlorinity (used as salinity) that were measured ten times at 9 points located close to the sediment traps places (Fig. 1A). In addition, 3 water points were measured at the Tinto (T5) and Odiel (O4) fluvial and marine (C1) end-members to characterize the water inputs that reached the estuary. A Crison pH-meter calibrated with two buffer solutions at pH 4 and 7 was used for pH determinations. Water chlorinity (Cl) were measured by means of Ionic Chromatography in the Central Research Services of the University of Huelva. Average pH and chlorinity values are shown in Table 1.

Table 1. Average pH and chlorinity values in the estuarine water samples (see location at Fig. 1).

Water samples	pH	Chlorinity (g l ⁻¹)
C1	7.92	14.49
C2	7.74	11.62
T1	6.39	9.09
T2	6.22	8.40
T3	5.20	4.60
T4	3.02	1.39
T5	3.00	1.12
O1	7.26	9.45
O2	5.71	5.69
O3	4.75	2.48
O4	4.24	1.29
P1	7.54	12.71

3.3. Grain size analysis

The particle-size distribution of the collected sediments was performed by means of a Malvern Mastersizer 2000 (Malvern Instruments Ltd, UK) site in the

Geology Department of the University of Huelva. The particle size diameter ranged between 0.02 and 2000 µm, which include sand (< 2000 – 63 µm), silt (63 – 4 µm) and clay (< 4 µm) groups. Each sample was measured in triplicate for 30 seconds, 10 seconds breaking, and between 10% to 20% obscuration under moderately high pump and stirrer settings (1500 – 2000 rpm).

3.4. Geochemical analysis

The sediment samples for geochemical analysis were previously dried at 60 °C in an oven until they reached a constant weight and then were powdered in an agate mortar.

3.4.1. Chemical extraction and analysis

A “near total” or 4-acid digestion was performed on sediment samples in the Activation Laboratories Ltd. (Actlabs) of Canada. This acid attack is the most vigorous used in geochemistry and is capable of decomposing most minerals, although certain heavy minerals (i.e., zircon, sphene, and magnetite) may not be totally dissolved. Powdered sediment splits of 0.5 g were digested employing HF (hydrofluoric), HClO₄ (perchloric), HNO₃ (nitric), and HCl (hydrochloric). The solution was analyzed by ICP-MS using a Perkin Elmer SCIEX ELAN 6100. International certified reference materials USGS GXR-1, GXR-2, GXR-4, and GXR-6 were analyzed at the beginning and the end of each batch of samples. Internal control standards were analyzed every ten samples and a duplicate was run for every ten samples. Reference standards were within 10% of certified values. The precision of all analysis was always within 5%.

3.4.2. Organic carbon and sulfur

Duplicate samples of 0.2 g were used for organic carbon (C_{org}) and sulfur (S) determinations by means of dry combustion

in an elemental analyzer (LECO CNS2000, Central Research Services of the University of Huelva). Every duplicate sample was acidified with 1:1 HCl in excess until effervescence was not observed. The remaining acid was removed by the addition of 1 ml Milli-Q water and then was heated to dryness at 50 °C temperatures. Intermediate standards of sulfur and calcic carbonate were used every five samples, obtaining a standard deviation < 0.6 in the whole process.

4. Results and discussion

4.1. Hydrochemical zonation of the estuary

The Tinto and Odiel River estuaries display a typical estuarine zonation based on chlorinity gradients. These allow dividing the system into zones with fluvial and marine influence along with those of intermediate estuarine features due to the water mixing. In addition, another zonation based on pH gradients could be established resulting from the acid fluvial water and slightly basic marine water interactions.

The Padre Santo Channel (CPS) shows a decreasing in the chlorinity from 14.49 g l⁻¹ (point C1) up to 9 g l⁻¹ towards samples T1 (Tinto) and O1 (Odiel). This area is channel shared by the Tinto and Odiel estuaries and could be denoted as the marine estuary (saline estuary). From this zone to the inner estuary, an important gradient is displayed by a sharp drop in Cl values from about 9.5 g l⁻¹ to less than 3 g l⁻¹ near the samples O3 and T3 (Fig. 2). Those areas correspond to the estuarine mixing zone (low salinity mixing zone). The zones above O3 and T3 points have only slight marine influence with nearly constant Cl values less than 2 g l⁻¹. The water features of those areas have a strong dependence of the fluvial inputs and could be denoted as the fluvial estuary (riverine).

The estuarine zonation based on the pH variations is in a good agreement with that observed on the chlorinity gradients (Fig. 2). Thus, the marine estuary is characterized by homogeneous pH values ranging from 8 to 7.5, typical of marine conditions. The two estuarine mixing zones display a large pH gradient reaching a minimum of 4.5. The pH of the Odiel fluvial estuary could drop till 4.24 (O4), whereas in the case of the Tinto a pH of 3 was reached at the inner point of the fluvial estuary (T5).

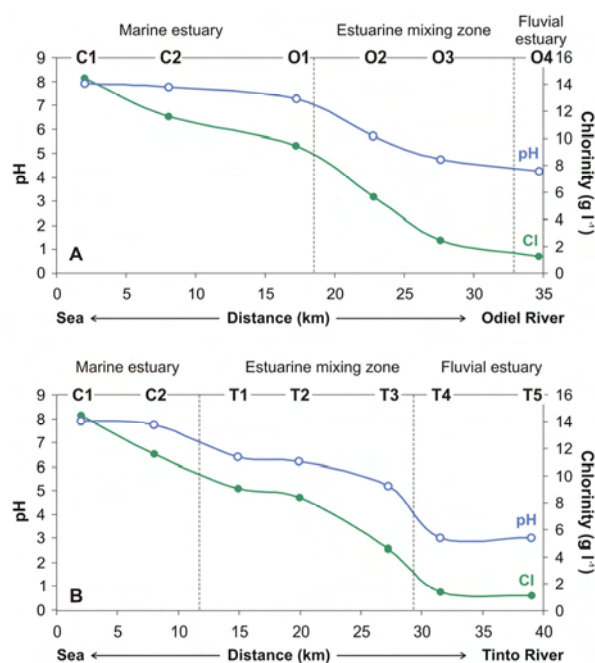


Fig. 2. Estuarine zonation based on pH (open circle) and chlorinity (black circle) values (data from Table 1). (A) Odiel estuary, and (B) Tinto estuary.

4.2. Sedimentary features

According to the textural charts of Folk (1954), the sediment deposited in the Padre Santo Channel (sample S1) was silty sand (Table 2). The average sediment texture in the Tinto estuary was sandy silt, whereas in the Odiel estuary ranged between sandy silt and silty sand. The higher sand contents were placed at the fluvial and marine end-members, that is, at zones linked to fluvial (samples S5 and S9) and coastal (S1) inputs

according to the bipolarity of the sediment contributions. The silt and clay evolution show an almost-parallel but opposite tendency to the sand. So, large contents of fine-grained sediments could be detected at the mixing zones of both estuaries, where saline mixing and acid neutralization processes take place.

The average content of organic carbon (C_{org}) and sulphur (S) in the Tinto River estuary is 2.59 ± 0.6 wt% and 0.86 ± 0.14 wt%, respectively. They both display a similar trend of increasing upstream, towards the inner estuary. On the contrary, the C_{org} and S contents in the Odiel River

estuary show an almost opposite tendency and slightly lesser values (C_{org} : 2.21 ± 0.79 wt% and S: 0.44 ± 0.18 wt%) than observed in the Tinto estuary, probably due to textural differences. The largest C_{org} concentration occurs in the sediments of the both rivers fluvial zone (Table 2) resulting from the accumulation of algal debris developed during the spring and summer seasons (Fig. 1F). In turn, those same zones show the highest S contents (Fig. 1G) where large sulphate precipitation takes place (Sanchez-España et al., 2005), whereas the minimum S value occurs in the marine estuary (S1).

Table 2. Sedimentary features (organic carbon and sulfur in wt% and textural characteristics in vol%) and rare earth elements (in ppm) in the sediments of the estuarine system.

	Tinto estuary					Odiel estuary				Punta Umbría
	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10
Sedimentary features (%)										
Organic carbon	0.95	2.11	2.10	2.77	3.68	2.35	2.31	1.55	2.87	0.29
Sulphur	0.40	0.80	0.77	0.80	1.14	0.61	0.84	1.10	0.82	0.17
Clay	7.40	26.61	23.97	22.22	15.62	11.23	12.37	9.83	5.90	4.31
Silt	30.47	58.83	63.20	52.63	43.33	50.26	46.62	41.24	22.47	15.30
Sand	62.13	14.56	12.83	25.15	41.05	38.51	41.01	48.93	71.63	80.39
Rare earth content (ppm)										
La	18.84	10.40	8.50	3.34	11.75	30.12	5.13	8.94	12.86	7.61
Ce	28.32	23.36	17.58	8.80	22.96	49.30	13.25	18.43	26.96	11.94
Pr	4.82	4.11	3.09	1.73	3.64	8.29	2.62	3.47	4.47	1.80
Nd	18.65	18.42	13.05	7.78	15.41	33.27	12.26	13.86	17.61	6.87
Sm	3.90	4.83	3.25	2.17	3.54	7.70	3.66	3.66	4.48	1.29
Eu	0.82	1.10	0.66	0.49	0.71	1.56	0.78	0.64	0.75	0.30
Gd	3.73	4.88	3.14	2.16	2.75	7.71	3.99	3.17	3.56	1.24
Tb	0.49	0.79	0.49	0.39	0.42	1.12	0.68	0.47	0.52	0.15
Dy	2.81	4.41	2.93	2.31	2.28	6.28	3.85	2.89	3.04	0.77
Ho	0.61	1.02	0.63	0.50	0.48	1.33	0.84	0.54	0.57	0.16
Er	1.55	2.63	1.65	1.37	1.29	3.48	2.34	1.58	1.69	0.41
Tm	0.23	0.43	0.27	0.23	0.20	0.54	0.37	0.24	0.26	0.01
Yb	1.66	2.81	1.81	1.60	1.30	3.66	2.46	1.94	1.92	0.43
Lu	0.24	0.46	0.27	0.26	0.21	0.56	0.39	0.26	0.27	0.01
Total REE	86.66	79.64	57.32	33.11	66.94	154.91	52.60	60.10	78.98	32.97
(La/Gd) _{NASC}	0.82	0.35	0.44	0.25	0.70	0.64	0.21	0.46	0.59	1.00
(La/Yb) _{NASC}	1.10	0.36	0.45	0.20	0.87	0.80	0.20	0.45	0.65	1.73

4.3. Hydrochemical influence on REE fractionation

The NASC-normalized (North American Shale Composite, Taylor and McLennan, 1985) ratios of La/Gd and La/Yb versus pH and Cl are shown in Fig. 3. These two ratios have been selected as indicators of the relative enrichment or depletion between LREE (La), MREE (Gd), and HREE (Yb)

groups (Elderfield et al., 1990; Borrego et al., 2005). So, when these ratios are 1 there is no REE fractionation.

According to the results obtained in this work, the major fractionation takes place at pH values from 5 to 6 in the inner estuary of the Tinto and Odiel rivers, where indices $La/Yb < La/Gd$ (Fig. 3A and 3C) are less than 0.25. On the contrary, the minor REE fractionation is observed when pH is above

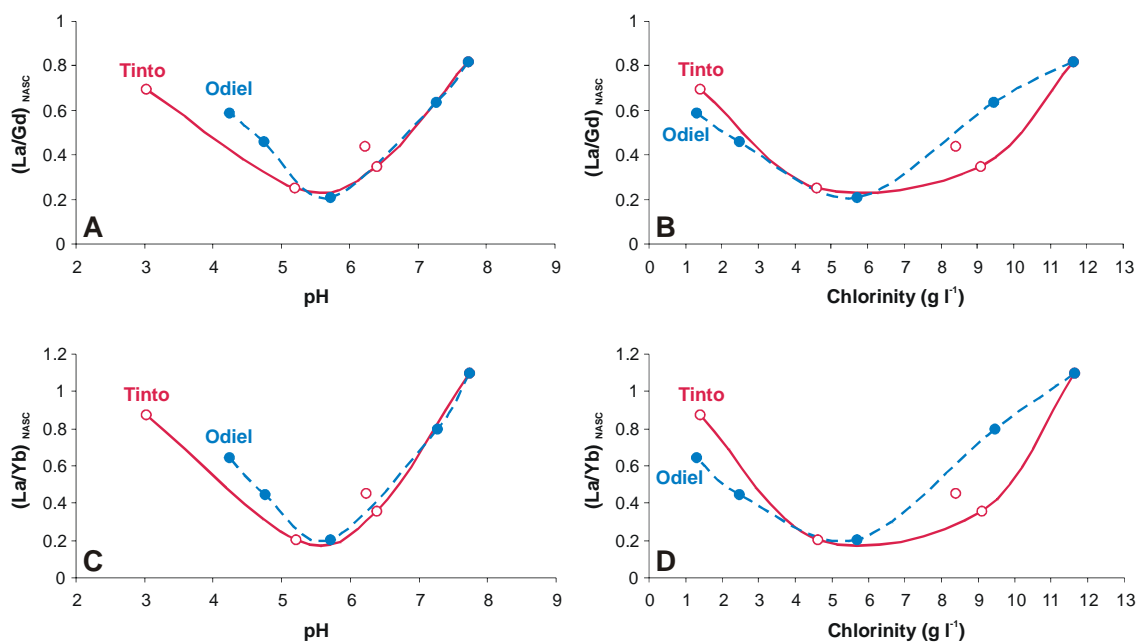


Fig. 3. Plots of $(La/Gd)_{NASC}$ and $(La/Yb)_{NASC}$ ratios vs. pH and chlorinity values for the Tinto and Odiel estuaries (NASC, North American Shale Composite, Taylor and McLennan, 1985). Sample S3 is represented by a single open circle (see text for explanation).

7.5 and below 4 (both ratios > 0.7), at the marine and fluvial estuary, respectively, with the order of $La/Yb > La/Gd$. Midway sectors (i.e., the zones between pH of 4-5 and 6-7) show fractionation indices that range from 0.3 to 0.7 in both estuaries.

These same relationships have been observed with respect to the Cl range of the estuary (Fig. 3B and 3D). Thus, the lowest ratios occur where Cl varies from 4 to 8 $g\ l^{-1}$, at the inner estuarine mixing zone, with $La/Yb < La/Gd$. In the marine and fluvial estuary, where Cl is above 8 $g\ l^{-1}$ and below 4 $g\ l^{-1}$, respectively, minor REE fractionation occurs with $La/Yb > La/Gd$ order.

The anomalous high indices observed in sediments placed at site S3 (Fig. 3, single open circle) are due to the influence of LREE enriched waters coming from the phosphogypsum wastes (Borrego et al., 2004). Anyway, although these sediments show higher LREE content than expected for this area of the estuary, they still fit in the predicted pH and chlorinity range for the REE fractionation indices.

4.4. Discrepancy on REE fractionation patterns

The REE fractionation noticed after geochemical indices application is clearly showed by the NASC-normalized pattern of the sediments (Fig. 4).

At the fluvial estuary of the Tinto and Odiel rivers (S5 and S9), where the lowest pH and Cl values occur, the NASC-normalized patterns display a nearly flat but slightly MREE enriched shape. These inner sediments should be denoted as riverine end-members assuming that they have not undergone any fractionation, because REE behave conservatively at pH 3-4, even when fresh Fe precipitates are present (Verplanck et al., 2004), and there is either no fractionation of REE due to SO_4 -complexes (Bozau et al., 2004).

Toward the estuarine mixing zone those patterns change to a significant depletion on LREE and nearly flat tendency on MREE and HREE. The LREE depletion in these sediments probably reflects their preferen-

tial holding in the dissolved phase when pH is lower than 6. Meanwhile the preferential removal of MREE and, to a lesser extent, HREE takes place from the solution to the suspended matter and from the latter to the sediments, due to their greater affinity for the solid phase (De Carlo et al., 2000; Verplanck et al., 2004). In other well-known estuaries unaffected by AMD the dissolved LREE are removed during estuarine mixing, mainly in the low salinity zones (Elderfield et al., 1990; Sholkovitz, 1995; Sholkovitz and Szymczak, 2000; Lawrence and Kamber, 2006) but, in study case, the influence of pH causes this anomalous behavior on LREE removal in the low chlorinity zones.

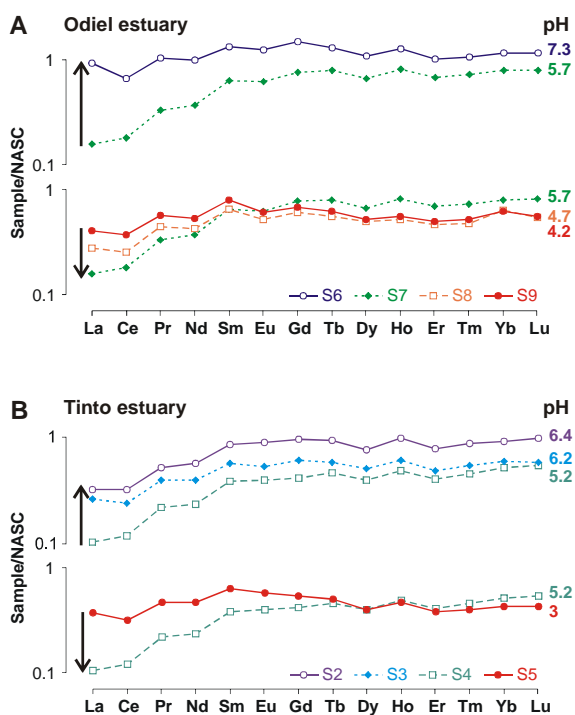


Fig. 4. REE NASC-normalized pattern of the sediments from the Tinto (B) and Odiel (A) estuarine system along with the corresponding pH values. Arrows indicate how REE patterns evolve with pH increasing.

When the water neutralization is finished (pH ~ 7) most of the MREE and HREE have been previously included in the sediments. In addition, at pH > 7 the main LREE removal occurs (Lee et al., 2002, De Carlo

and Wen, 1998) by means of Mn oxyhydroxides adsorption. As a result, the downstream sediments placed at the outer (S6) and the marine estuary display a nearly flat NASC-normalized pattern due to the steady LREE enrichment.

The sediment collected at the nearest coastal area without fluvial influence (trap S10, see Fig. 1) might show near-marine conditions (water point P1, pH of 7.54 and Cl of 12.71 g l⁻¹), so they could be denoted as the marine end-member for this area. The REE features of these sediments are characterized by NASC-normalized pattern slightly enriched on LREE and MREE, in agreement with other nearshore sediments reported by Elderfield and Sholkovitz (1987) and Elderfield et al. (1990).

5. Conclusions

As a consequence of the acid fluvial waters that reach the estuary this sedimentary environment does not behave as would be expected for other unaffected systems. The fluvial and marine water mixing cause important pH and chlorinity gradients inside the estuary that involve two main processes: the saline dilution of the marine water and the acid neutralization of the fluvial water. This peculiarity cause valuable effects on REE fractionation that are recorded in deposited sediments.

The REE fractionation in the sediments of the Tinto and Odiel estuary could be synthesized in three NASC-normalized patterns according to the environmental conditions prevailed in the areas where they were deposited (Fig. 5):

- The fluvial estuarine sediments under pH < 4 and Cl < 2 g l⁻¹ conditions show a slightly MREE enriched NASC-normalized pattern.

- The estuarine mixing zone involves steep gradients characterized by pH ranging from 5 to 7 and chlorinity from 2 to 10 g l⁻¹.

In such conditions, the sediments display a fractionation pattern LREE depleted but nearly flat for MREE and HREE.

- Once the acid neutralization has finished at the outer estuary and pH increases above 7 and chlorinity above 10 g l⁻¹, the sediments of the marine estuary show a LREE and MREE enriched pattern with a slight negative Ce anomaly typical of marine conditions (Elderfield et al., 1990; Nath et al., 1997; Lawrence and Kamber, 2006).

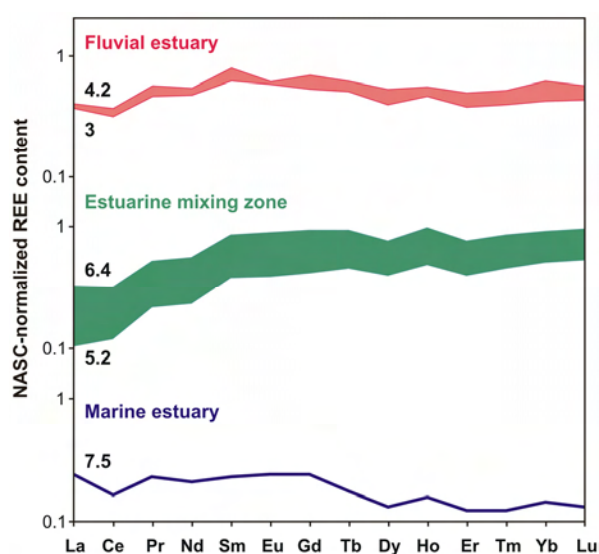


Fig. 5. Three main NASC-normalized patterns of the Tinto and Odiel estuarine sediments according to the environmental conditions prevailed when they were deposited.

The strong relationship between pH and REE content indicates that pH is the key variable controlling REE geochemistry in estuarine systems affected by acid mine drainage. The recognition of these patterns in the sedimentary record could help in the identification of acid dominated periods in environments related with acid waters.

Acknowledgements

Financial support for this research was provided by I+D+I National Plan, projects REN2002-03979 and CTM2006-08298/MAR,

Andalusian Regional Government (PAI), and MEC of the Spanish Government by a FPU grant. Researchers of the Group RNM-276 are greatly appreciated.

References

- 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. *Environmental Pollution* 121, 283–292.
- Borrego, J., 1992. Sedimentología del estuario del río Odiel (Huelva, SO España). Ph. D. Thesis, University of Sevilla, 296 p.
- Borrego, J., López-González, N., Carro, B., Lozano-Soria, O., 2004. Origin of the anomalies in Light and middle REE in sediments of an estuary affected by phosphogypsum wastes (south-western Spain). *Marine Pollution Bulletin* 49, 1045–1053.
- Borrego, J., López-González, N., Carro, B., Lozano-Soria, O., 2005. Geochemistry of rare-earth elements in Holocene sediments of an acidic estuary: Environmental markers (Tinto River Estuary, South-Western Spain). *Journal of Geochemical Exploration* 86, 119–129.
- Borrego, J., Morales, J.A., de la Torre, M.L., Grande, J.A., 2002. Geochemical characteristics of heavy metal pollution in surface sediments of the Tinto and Odiel river estuary (southwestern Spain). *Environmental Geology* 41, 785–96.
- Borrego, J., Morales, J.A., Pendón, J.G., 1995. Holocene estuarine facies along the mesotidal coast of Huelva, south-western Spain. In: W.F. Flemming, A. Bartholoma, Tidal Signatures in Modern and Ancient Sediments. International Association of Sedimentologists, Special Publication 24, 151–170.
- Borrego, J., Ruiz, F., Gonzalez-Regalado, M.L., Pendón, J.G., Morales, J.A., 1999. The Holocene transgression into the estuarine central basin of the Odiel River mouth (Cadiz Gulf SW Spain): lithology and faunal assemblages. *Quaternary Science Reviews* 18, 769–788.
- Bozau, E., Leblanc, M., Seidel, J.L., Stärk, H.J.,

2004. Light Rare Earth Elements enrichment in an acidic mine lake (Lusatia, Germany). *Applied Geochemistry* 19, 261–271.
- Braungardt, C.B., Achterberg, E.P., Elbaz-Poulichet, F., Morley, N.H., 2003. Metal geochemistry in a mine-polluted estuarine system in Spain. *Applied Geochemistry* 18, 1757–1771.
- Cánovas, C.R., Olías, M., Nieto, J.M., Sarmiento, A.M., Cerón, J.C., 2007. Hydrogeochemical characteristics of the Tinto and Odiel Rivers (SW Spain). Factors controlling metal contents. *Science of the Total Environment* 373, 363–382.
- Dabrio, C.J., Zazo, C., Goy, J.L., Sierro, F.J., Borja, F., Lario, J., González, J.A., Flores, J.A., 2000. Depositional history of estuarine infill during the last postglacial transgression (Gulf of Cadiz, Southern Spain). *Marine Geology* 162, 381–404.
- Davis, R.A., Welty, A.T., Borrego, J., Morales, J.A., Pendón, J.G., Ryan, J.G., 2000. Rio Tinto estuary (Spain): 5000 years of pollution. *Environmental Geology* 39, 1107–1116.
- De Carlo, E.H., Wen, X.Y., 1998. The Influence of Redox Reactions on the Uptake of Dissolved Ce by Suspended Fe and Mn Oxide Particles. *Aquatic Geochemistry* 3, 357–389.
- De Carlo, E.H., Wen, X.Y., Cowen, J.P., 2000. Rare earth element fractionation in hydrogenetic Fe-Mn crusts: the influence of carbonate complexation and phosphatization on Sm/Yb ratios. In: C.R. Glenn, L. Prevot-Lucas, J. Lucas, *Marine Authigenesis: From Global to Microbial*. SEPM Special 64, pp. 271–285.
- Elbaz-Poulichet, F., Dupuy, C., 1999. Behaviour of rare earth elements at the freshwater-seawater interface of two acid mine rivers: the Tinto and Odiel (Andalucia, Spain). *Applied Geochemistry* 14, 1063–1072.
- Elbaz-Poulichet, F., Morley, N.H., Cruzado, A., Velasquez, Z., Achterberg, E.P., Braungardt, C.B., 1999. Trace metal and nutrient distribution in an extremely low pH (2.5) river–estuarine system, the Ría de Huelva (south-west Spain). *Science of the Total Environment* 227, 73–83.
- Elderfield, H., 1988. The oceanic chemistry of the rare-earth elements. *Phil. Trans. Royal Society London A* 325, 105–126.
- Elderfield, H., Sholkovitz, E.R., 1987. Rare earth elements in the pore waters of reducing nearshore sediments. *Earth and Planetary Science Letters* 82, 280–288.
- Elderfield, H., Upstill-Goddard, R., Sholkovitz, E.R., 1990. The rare earth elements in rivers, estuaries, and coastal seas and their significance to the composition of ocean waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54, 971–991.
- Folk, R.L., 1954. The distinction between grain size and mineral composition in sedimentary rock nomenclature. *Journal of Geology* 62, 344–359.
- German, C.R., Elderfield, H., 1989. Rare earth elements in Saanich Inlet, British Columbia, a seasonally anoxic basin. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53, 2561–2571.
- Goldstein, S.J., Jacobsen, S.B., 1988. REE in the Great-Whale river estuary, northwest Quebec. *Earth and Planetary Science Letters* 88, 241–252.
- Gouveia, M.A., Araújo, M.F.D., Dias, J.M.A., 1993. Rare earth element distribution in sediments from the Minho river and estuary (Portugal) – a preliminary study. *Chemical Geology* 107, 379–383.
- Haley, B.A., Klinkhammer, G.P., McManus, J., 2004. Rare earth elements in pore waters of marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68, 1265–1279.
- Henderson, P., 1984. General Geochemical Properties and Abundances of the Rare Earth Elements. In: P. Henderson, *Rare Earth Element Geochemistry*. Developments in Geochemistry 2, pp. 1–32.
- Hoyle, J., Elderfield, H., Gledhill, A., Greaves, M., 1984. The behaviour of the rare earth elements during mixing of river and sea waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 48, 143–149.
- Hudson-Edwards, K.A., Schell, C., Macklin, M., 1999. Mineralogy and geochemistry of alluvium contaminated by metal mining in the Rio Tinto area, southwest Spain. *Applied Geochemistry* 14, 1015–1030.
- Johannesson, K.H., Lyons, W.B., Yelken, M.A., Gaudette, H.E., Stetzenbach, K.J., 1996. Geochemistry of the rare-earth elements in

- hypersaline and dilute acidic natural terrestrial waters: complexation behaviour and middle rare-earth element enrichments. *Chemical Geology* 133, 125–144.
- Johannesson, K.H., Zhou, X., 1999. Origin of middle rare earth element enrichments in acid waters of a Canadian High Arctic lake. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61, 153–165.
- Klinkhammer, G.P., Elderfield, H., Edmond, J.M., Mitra, A., 1994. Geochemical implications of rare earth element patterns in hydrothermal fluids from mid-ocean ridges. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58, 5105–5113.
- Lawrence, M.G., Kamber, B.S., 2006. The behaviour of the rare earth elements during estuarine mixing – revisited. *Marine Chemistry* 100, 147–161.
- Leblanc, M., Morales, J.A., Borrego, J., Elbaz-Poulichet, E., 2000. 4,500-Years-Old mining pollution in southwestern Spain: long-term implications for modern mining pollution. *Economic Geology* 95, 655–662.
- Lee, G., Bigham, J.M., Faure, G., 2002. Removal of trace metals by coprecipitation with Fe, Al and Mn from natural waters contaminated with acid mine drainage in the Ducktown Mining District, Tennessee. *Applied Geochemistry* 17, 569–581.
- Leistel, J.M., Marcoux, E., Thiéblemont, D., Quesada, C., Sánchez, A., Almodóvar, G.R., Pascual, E., Sáez, R., 1998. The volcanic-hosted massive sulphide deposits of the Iberian Pyrite Belt - Review and preface to the Thematic Issue. *Mineralium Deposita* 33, 2–30.
- Leybourne, M.I., Goodfellow, W.D., Boyle, D.R., Hall, G.M., 2000. Rapid development of negative Ce anomalies in surface waters and contrasting REE patterns in groundwaters associated with Zn-Pb massive sulphide deposits. *Applied Geochemistry* 15, 695–723.
- López-González, N., Borrego, J., Morales, J.A., Carro, B., Lozano-Soria, O., 2006. Metal fractionation in oxic sediments of an estuary affected by acid mine drainage (southwestern Spain). *Estuarine Coastal and Shelf Science* 68, 297–304.
- Martin, J.M., Meybeck, M., 1976. Elemental mass-balance of material carried by major world rivers. *Marine Chemistry* 7, 173–206.
- Nath, B.N., Bau, M., Rao, B.R., Rao, C.M., 1997. Trace and rare earth elemental variation in Arabian Sea sediments through a transect across the oxygen minimum zone. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61, 2375–2388.
- Nelson, C.H., Lamothe, P.J., 1993. Heavy metal anomalies in the Tinto and Odiel river and estuary system, Spain. *Estuaries* 16, 496–511.
- Nozaki, Y., Lerche, D., Alibo, D.S., Snidvongs, A., 2000. The estuarine geochemistry of rare earth elements and indium in the Chao Phraya River, Thailand. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64, 3983–3994.
- Olías, M., Nieto, J.M., Sarmiento, A.M., Cerón, J.C., Cánovas, C., 2004. Seasonal water quality variations in a river affected by acid mine drainage: The Odiel River (South West Spain). *Science of the Total Environment* 333, 267–281.
- Ramesh, R., Ramanathan, A.L., James, R.A., Subramanian, V., Jacobsen, S.B., Holland, H.D., 1999. Rare earth elements and heavy metal distribution in estuarine sediments of east coast of India. *Hydrobiologia* 397, 89–99.
- Sáez, R., Pascual, E., Toscano, M., Almodóvar, G.R., 1999. The Iberian Type of volcano-sedimentary massive sulphide deposits. *Mineralium Deposita* 34, 549–570.
- Sáinz, A., Grande, J.A., de la Torre, M.L., 2004. Characterisation of heavy metal discharge into the Ria of Huelva. *Environment International* 30, 557–566.
- Sanchez-España, J.S., Pamo, E.L., Santofimia, E., Aduvire, O., Reyes, J., Baretino, D., 2005. Acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt (Odiel river watershed, Huelva, SW Spain): Geochemistry, mineralogy and environmental implications. *Applied Geochemistry* 20, 1320–1356.
- Sholkovitz, E.R., 1993. The geochemistry of rare-earth elements in the Amazon River estuary. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57, 2181–2190.
- Sholkovitz, E.R., 1995. The aquatic chemistry of rare earth elements in rivers and estuaries. *Aquatic Geochemistry* 1, 1–34.
- Sholkovitz, E.R., Elderfield, H., 1988. The cycling

- of dissolved rare-earth elements in Chesapeake Bay. *Global Geochemical Cycles* 2, 157–176.
- Sholkovitz, E.R., Szymczak, R., 2000. The estuarine chemistry of rare earth elements: comparison of the Amazon, Fly, Sepik and the Gulf of Papua systems. *Earth and Planetary Science Letters* 179, 299–309.
- Smedley, P.L., 1991. The geochemistry of rare earth elements in groundwater from the Carnmenellis area, southwest England. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55, 2767–2779.
- Taylor, S.R., McLennan, S.M., 1985. *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*. Blackwell, Oxford, 312 p.
- Van Geen, A., Adkins, J.F., Boyle, E.A., Nelson, C.H., Palanques, A., 1997. A 120 yr. record of widespread contamination from mining of the Iberian pyrite belt. *Geology* 25, 291–294.
- Van Middlesworth, P.E., Wood, S.A., 1998. The aqueous geochemistry of the rare earth elements yttrium: Part 7. REE, Th and U contents in thermal springs associated with the Idaho batholith. *Applied Geochemistry* 13, 861–884.
- Verplanck, P.L., Nordstrom, D.K., Taylor, H.E., Kimball, B.A., 2004. Rare earth element partitioning between hydrous ferric oxides and acid mine water during iron oxidation. *Applied Geochemistry* 19, 1339–1354.
- Zhang, C., Wang, L., Zhang, S., Li, X., 1998. Geochemistry of rare earth elements in the mainstream of the Yangtze River, China. *Applied Geochemistry* 13, 451–462.

CAPÍTULO V

Metal fractionation in oxic sediments of an estuary affected by acid mine drainage (south-western Spain)

N. López-González, J. Borrego, J.A. Morales, B. Carro, O. Lozano-Soria
Estuarine, Coastal and Shelf Science 68, 297-304 (2006)
(DOI: 10.1016/j.ecss.2006.01.020)

METAL FRACTIONATION IN OXIC SEDIMENTS OF AN ESTUARY AFFECTED BY ACID MINE DRAINAGE (SOUTH-WESTERN SPAIN)

José Borrego, Nieves López-González, Berta Carro, Olivia Lozano-Soria

*Departamento de Geología, Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Huelva, Campus El Carmen, 21071
Huelva, Spain*

Abstract

Fractionation of Fe, Cu, Zn, As, Cd, and Pb was studied in 17 surface sediment samples of the Ria of Huelva. In all cases, total concentration of these elements was high, especially for Fe (11.2%) and Zn (1519 ppm), followed by Cu (1413 ppm), Pb (716 ppm), As (442 ppm), and Cd (3.26 ppm). The enrichment factors of these metals followed this order Cd >> Cu > Zn ~ Pb > As > Fe with respect to the regional background. The highest concentration associated with exchangeable or labile fractions are shown by Zn (85% of total content), followed by Cd (76.12%), Fe (58.41%), Cu (40.80%), Pb (37.44%), and As (33.88%). The main sources of metal input are the Tinto and Odiel Rivers, which discharge acidic water (pH < 4), from acid mine drainage (AMD), to the estuary. Acidic water inputs and mixing processes with seawater are the main controls in the spatial distribution of metals and their association with the different target fractions.

Keywords: metal fractionation, estuarine sediments, acid mine drainage, Odiel and Tinto River estuary.

1. Introduction

The presence of heavy metals of natural or anthropogenic origin in sediments of aquatic systems represents one of the most important environmental problems nowadays, especially if we take into account that the sediments of these systems represent an important reservoir of these elements and other pollutant substances (Ridgway and Shimmiel, 2002). Metals of anthropogenic origin introduced in estuaries are usually in dissolved or particulate form and are quickly incorporated into organo-metallic compounds or some mineral phases. In general, from the total concentration of a metal presents in either the sediment or the suspended particulate matter (SPM), only the most labile fraction is capable of

affecting organisms. The most important geochemical components considered to influence the bioavailability of metals to sediment ingesting organisms have been shown to be organic matter, Fe oxides, and Mn oxides (Campbell and Tessier, 1989; Stecko and Bendell-Young, 2000; Bendell-Young et al., 2002).

In estuaries, the geochemical characteristics of sediments and SPM are strongly controlled by the nature of inputs reaching the system and by the saline mixing processes. However, in aquatic environments affected by acid mine drainage (AMD) or acid rock drainage (ARD), salt-induced adsorption/desorption processes are altered by pH strong variations (Achterberg et al., 2003). Under these conditions, intense modifications occur in

processes of trace elements and metals transfer from dissolved phases to SPM and from SPM to sediments (Elbaz-Poulichet et al., 1999; Braungardt et al., 2003). Therefore, all these modifications are reflected in the geochemical characteristics of the estuarine sediments.

This work is the first study on Fe, Cu, Zn, As, Cd, and Pb fractionation in sediments of the Odiel and Tinto River estuary, affected by AMD.

2. Regional setting

The Tinto and Odiel River estuary is known as Ria of Huelva and is located in the central sector of the Huelva coast at the northwest of the Gulf of Cadiz (Fig. 1). The drainage basins of both rivers are composed mainly of Paleozoic materials and, more specifically, of formations of the volcano-sedimentary complex, where there are placed important mineralized masses that comprise one of the largest sulfur deposits in Europe. The natural alteration of these sulfide masses and the associated mining activity have caused the age-old pollution of the Tinto and Odiel fluvial waters, that contain high concentrations of heavy metals and extremely low pH values, less than 3 (Braungardt et al., 2003). Because of the sulfide-mining activity near the headwaters of the Tinto and Odiel Rivers, an important industrial complex has been developed along the banks of the estuary.

The hydrochemical features of the water and its spatial and temporal variations cause the division of the Ria of Huelva into three different zones (Borrego et al., 2004):

Zone 1: Subsystem of Punta Umbria and Padre Santo Channel. Water pH ranges from 6.5 to 8.2 and chlorinity shows values higher than 17 g l⁻¹.

Zone 2: Odiel River mixing zone. The water characteristics show a strong

longitudinal gradient, thus, pH can range from 3.5 up to 8 while chlorinity varies from 2.6 to 21 g l⁻¹.

Zone 3: Tinto River mixing zone. As in the previous zone, it shows a strong longitudinal gradient, where water pH ranges from 2.5 to 7 and chlorinity from 1.7 to 19.5 g l⁻¹.

3. Materials and methods

Surface sediment samples were collected in July 2002 at 17 sites (Fig. 1) using 20-cm length cores. The upper oxic layer of the surficial sediments varies from between 0.5 and 2 cm. The oxic portion of these cores was transferred to polyethylene bags and kept frozen until chemical analysis. The wet samples were air-dried at room temperature, and were sieved (2 mm) to remove large particles and shell fragments. Afterwards, homogenized sediments were separated into seven subsamples that were dried to a constant weight (at 60 °C for 24 h) to remove moisture content and six of them were powdered in an agate mortar. Sediment subsamples were treated according to the following criteria:

- The subsample not powdered was sieved and the sediment grain size was determined into three fractions: gravel (> 2 mm), sand (from 2 mm to 63 µm), and mud (< 63 µm).

- One subsample was used for evaluating the organic matter content of the sediments by loss on ignition (LOI). LOI values were calculated by the weight difference before and after ignition at 600 °C during 1 h in a muffle furnace.

- A near-total extraction by acid attack was made on 0.2 g of other subsample. This attack consisted of a digestion with 10 ml HF and 2 ml HClO₃ for 24 h in a tightly closed Teflon vessel on a hot plate at less than 150 °C. The solution was evaporated to dryness, and extracted with 3 ml 1% HNO₃.

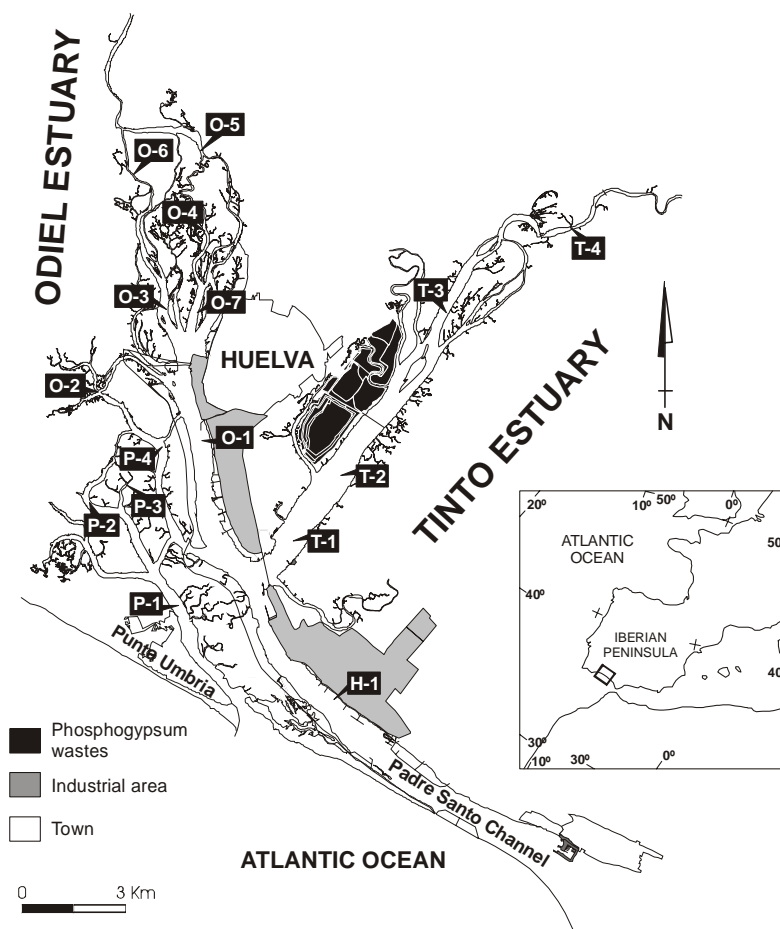


Fig. 1. Local setting of the Odiel and Tinto estuary with indication of surface sediment sites. Zone 1 (subsystem of Punta Umbria and Padre Santo Channel): samples H-1 and P-1 to P-4, zone 2 (Odiel River mixing zone): samples O-1 to O-7, zone 3 (Tinto River mixing zone): samples T-1 to T-4.

Afterwards, the solution was evaporated to dryness, and then extracted with 3 ml HCl. Finally, this was re-suspended in 100 ml 1.5% HNO₃. This attack was the most vigorous used in geochemistry and only some resistant mineral (i.e., zircon, magnetite) might be left unextracted.

- The other four subsamples were used for determining the metal distribution among three labile (exchangeable) and one residual fractions. Each 0.2 g of individual subsample was extracted following the method proposed by Bendell-Young et al. (1992) and Stecko and Bendell-Young (2000), slightly modified. The extraction scheme consisted of the following:

1) Easily reducible metal: this fraction was obtained by adding 20 ml of 0.1 N

hydroxylamine chlorhydrate (NH₂OH·HCl) in 0.01 N HNO₃ in a centrifuge tube stirred for 30 min. This first phase removed metal associated with oxides of Mn and amorphous Fe oxides.

2) Reducible metal: in a centrifuge tube, 20 ml of 0.1 N NH₂OH·HCl was added in acetic acid (25%) at 95 °C for 6 h. This extraction removed crystalline Fe and Mn oxides and metal corresponds to easily reducible fraction. The amounts of metal recovered from this step were subtracted from metals recovered in the previous extraction to obtain metals associated with just the reducible fraction.

3) Organic-bound metal: this step consisted of an addition of 20 ml of 1 N

ammonium hydroxide (NH₄OH) in a centrifuge tube that was kept under agitation for a week at room temperature. In this step, only metals associated with organic matter were obtained.

- 4) Residual metal: in the last extraction, 5 ml of aqua regia (3:1 mixture of HCl:HNO₃) was added to a closed Teflon vessel at 70 °C on a hot plate for 8 h. The residual metal content resulted from the subtraction of the first three extractions from the metals obtained in this step. Total metal content was the sum of metal recovered from the four fractions, although some resistant silicates were not extracted.

Each supernatant obtained in the four extraction phases was removed from the extraction tubes by syringes after centrifugation (4000 rpm) for 15 min and was stored in polyethylene bottles until chemical analysis. All reagents were Merck analytical grade or extra-pure quality.

Fe and trace elements (Cu, Zn, As, Cd, and Pb) were measured by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS, HP4500) at the Research Central Services of the University of Huelva. The accuracy of the total extraction method was assessed by replicate analyses of trace elements that were within 10% of certified values in the reference material LGC6137 (estuarine sediment).

4. Results and discussion

4.1. Dominant grain size fraction and organic matter content

Surficial sediments are silty mud. The dominant grain size fraction in the samples is lower than 63 μm (mud), representing 73.1 wt% (Table 1). The second dominant fraction is the grain size ranging from 63 μm

to 2 mm (sand), with 26.5 wt%. This last fraction is made up mainly of quartz grains coated by Fe oxides that give them a typical red color (Borrego et al., 1995). Grain sizes over 2 mm (gravel) are the least abundant, representing only 0.4 wt% and are mainly bivalve shell fragments. The finest sediments correspond to samples of the Punta Umbria and Padre Santo Channel, while the coarsest ones match with the Tinto River mixing zone.

Organic matter average concentration in surficial sediments is 11.4 wt% (Table 1), ranging from 16.9 to 3.5 wt%. Sediments of zone 1 show the highest amounts of organic matter (always over 10 wt%), although the highest absolute contents are observed in two samples of the Odiel River mixing zone (Table 1): O-6 and O-7, with concentrations of 16.9 wt% in both cases.

4.2. Total metal concentration

Total metal concentration of Fe, Cu, Zn, As, Pb, and Cd obtained by means of the total extraction method is shown in Table 1. The highest mean levels are observed in the Tinto mixing zone with 12.8% of Fe, 606 ppm of As, 1369 ppm of Pb, and 4.05 ppm of Cd, except for Cu and Zn (1486 and 2034 ppm, respectively) that are higher in zone 1.

Distribution of the Fe concentration along the three zones is quite constant with similar mean values. This is because Fe oxyhydroxide precipitation occurs in the acidic mixing zones and then they are redistributed along the entire system.

Cu and Zn content is greater in sediments of zone 1 than the whole system because, in zones 2 and 3, acid pH maintains both metals in solution, so they are distributed along the system until they reach zone 1, where an increase of pH and salinity favors adsorption processes onto particles, that later constitute sediments (Achterberg et al., 2003).

Table 1

Total and mean content of organic matter (LOI), size classes (gravel, sand, and mud), and total metal extraction of Fe, Cu, Zn, As, Pb, and Cd

	Content (weight %)				Total metal extraction					
	LOI	Gravel	Sand	Mud	Fe (%)	Cu (ppm)	Zn (ppm)	As (ppm)	Pb (ppm)	Cd (ppm)
Zone 1										
H-1	10.6	1.8	5.8	92.4	11.5	1370	1255	365	784	1.60
P-1	10.8	0.5	11.8	87.8	7.5	698	1495	304	319	0.67
P-2	12.6	0.3	10.5	89.2	9.9	1689	2200	490	874	7.10
P-3	12.6	0.1	3.7	96.1	10.3	1420	3180	318	403	4.20
P-4	15.4	0.0	14.1	85.9	12.6	2185	3184	405	553	3.40
Mean	12.4	0.5	9.2	90.3	11.3	1486	2034	391	633	3.19
Zone 2										
O-1	8.9	0.1	9.7	90.3	10.5	1284	1008	347	447	1.60
O-2	15.5	0.0	12.9	87.1	11.6	3718	3998	492	468	7.20
O-3	9.8	0.0	31.6	68.4	8.3	1299	1853	429	308	4.70
O-4	7.1	0.1	1.9	98.1	8.2	341	406	139	232	0.87
O-5	3.5	0.8	96.8	2.4	13.0	422	227	499	292	1.60
O-6	16.9	0.0	40.2	59.8	9.0	1659	1374	289	276	0.68
O-7	16.9	0.1	6.2	93.7	11.7	2590	2175	448	462	2.30
Mean	11.3	0.2	28.5	71.4	10.1	1454	1478	366	337	2.78
Zone 3										
T-1	13.3	0.1	7.1	92.8	12.0	2597	2070	659	1195	2.60
T-2	7.9	1.1	66.9	32.0	5.0	753	628	354	473	5.30
T-3	6.6	1.0	96.1	2.9	17.0	592	373	813	3212	4.10
T-4	14.2	0.0	9.4	90.6	17.0	1173	1201	598	594	4.20
Mean	10.5	0.5	44.9	54.6	12.8	1279	1068	606	1369	4.05
Bacuta					3.05	11	27	12	14	0.01

The largest As concentrations in sediments of the Tinto mixing zone (with a mean of 606 ppm) are due to the high As levels discharged by the river (Sainz et al., 2004). On the other hand, a high input of As comes from the phosphogypsum wastes located on the left bank of the Tinto estuary (Elbaz-Poulichet et al., 2000). In the same way, the biggest mean value of Cd total concentration appears in zone 3 (Table 1) that comes from the same sources as As (i.e., fluvial discharge and phosphogypsum deposits).

The high mean Pb concentration observed in sediments of zone 3 is twice that of other zones (Table 1). This is because the main part of the Pb discharged by the Tinto River is associated with primary oxyhydroxysulphates, detrital remnants of mine waste and tailing tips (Hudson-Edwards et al., 1999).

The enrichment factors have been calculated as $EF = (Me)_{sed}/(Me)_{Bacuta}$, where $(Me)_{sed}$ is the metal content in the sediments and $(Me)_{Bacuta}$ is the average metal concentration in unpolluted sediments of a core collected in the Tinto and Odriel River estuary (Ruiz et al., 1998). According to mean EF values obtained in the three estuarine zones (Fig. 2), Cd is the most enriched metal by more than 250 times in all cases. The enrichment level of the other metals follows the order $Cu > Zn \sim Pb > As > Fe$ with respect to the estuarine background.

Principal component analysis was applied to the metal concentration (Fe, Cu, Zn, As, Pb, and Cd) of the total extraction, LOI, and size classes for the 17 samples. As a result, three components (with eigenvalues > 1) were extracted and describing approximately 80% of the common variance. To interpret a group of

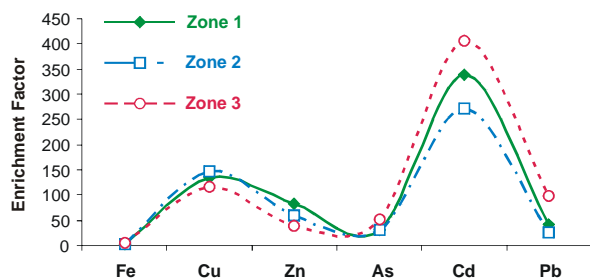


Fig. 2. Mean enrichment factors (EF) of metals by zones based on a regional background (Ruiz et al., 1998).

variables to be associated with a particular factor, loadings greater than 0.6 were considered. The first factor describes 43% of the common variance and is highly positively loaded by Cu, Zn, mud, and LOI, although negative loading of sand and gravel is also observed (Fig. 3A). This suggests that principal control on sediment composition is related with a textural factor

(differences in the system energy) that favors Cu and Zn accumulation in fine organic-rich sediments. The second factor, describing 27% of the common variance of the data set, is highly loaded by the elements Fe, As, and Pb that are usually associated in Fe oxy-hydroxides. Factor 3 (10.6%) only includes high load on Cd, suggesting a different behavior for this metal.

The factor scores 1 and 2 plotted for individual sediment samples (Fig. 3B), differentiate them according to both textural and metal content. Thus, factor 1 relates T-3, O-5, and T-2 samples that show the coarsest sediments, while factor 2 associates samples depending on their metal content, ranging from O-2 (highest content) to O-4 (least concentrations).

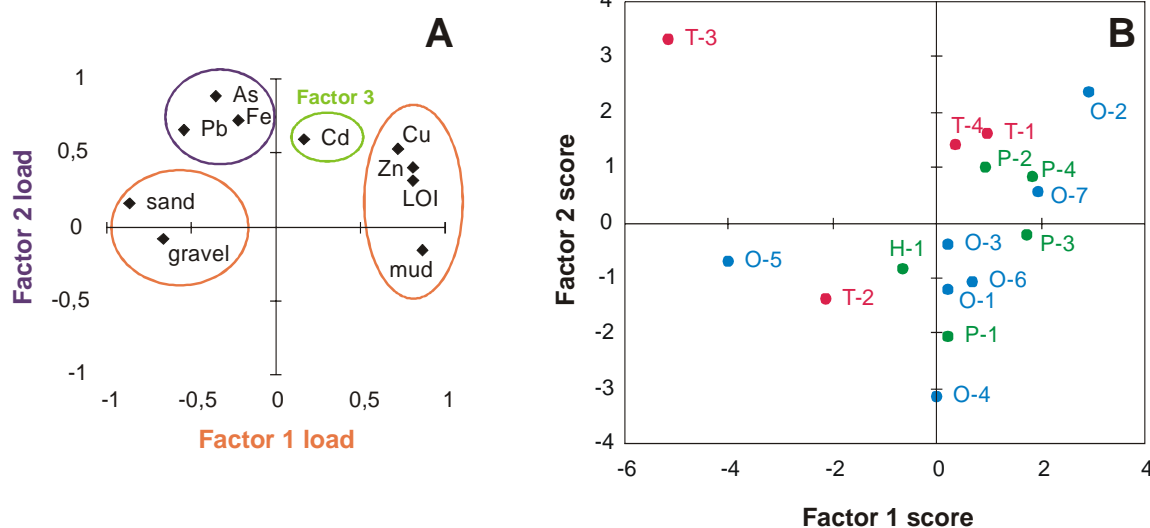


Fig. 3. Results of principal component analysis applied to the metal concentration of the total extraction, LOI, and size classes for the 17 sediment samples. (A) Factors 1 and 2 loads and (B) Factors 1 and 2 scores for individual samples.

4.3. Fe and trace metal concentration and fractionation

There will be different impacts on environmental conditions depending on the chemical features of the metals present in

polluted sediments. Results obtained on metal fractionation (Table 2) provide an approximation to their mobilization capacity. The most labile bound are metals associated with easily reducible fractions that are released easily in the system only

with a pH decrease. Metals in reducible fraction can also be released if sediments change from oxic to anoxic conditions and, in the same way, metals bound to organic matter are liberated under oxidizing conditions. These three fractions are the most labile or exchangeable and constitute the most dangerous phases for the environment. Metals associated with residual fractions usually form part of the crystalline structure of minerals and are unlikely to be released from sediments.

4.3.1. Iron

The total Fe average concentration reaches 10.21% (Table 2). The highest values are observed in the samples located in the Odiel and Tinto mixing zones while the lowest absolute concentrations are shown in sediments of zone 1. This is coherent with that observed in Fe contents in the SPM of this system (Braungardt et al., 2003), where the highest concentrations are observed in the saline mixing zone (zones 2 and 3).

The main Fe concentrations are found in the easily reducible and residual fractions, which in both cases are represented between 25 and 45% of total Fe content (Fig. 4). In the reducible fraction, mean value is 16.5% of total Fe concentration, while in the organic matter-bound fraction it is insignificant, not exceeding 2% of total amount except for sample O-3 (see Fig. 4). In the three zones, Fe distribution in the different fractions remains quite constant, with no significant differences observed. As in the case of Fe total extraction, this shows that precipitation of Fe oxy-hydroxides and the later distribution occur without undergoing remarkable geochemical changes.

4.3.2. Copper

Mean concentration of this element is 1415.16 ppm, ranging from 305.62 to 3689.85 ppm (Table 2). The samples of the Odiel mixing zone show the highest absolute

concentrations (> 1500 ppm). In this area, the largest amounts of Cu are found in the residual and organic-bound fractions, containing 86% of total metal concentration. In the samples O-2 and O-7, the Cu concentration in the organic fraction is up to 1000 ppm (Table 2, Fig. 4). In zone 1, Cu concentration increases in the residual phase (55%) and decreases in the organic fraction (22%). In samples of zone 3, the largest Cu concentration is observed in the residual fraction, reaching 77% of total metal concentration, while the lowest concentrations are found in the organic fraction (< 5%). Thus, in zones 1 and 2 where mean pH values are higher than observed in zone 3, an important part of Cu is concentrated on the organic fraction (22 and 41%, respectively) indicating that in these two zones, Cu shows a stronger tendency for complexation with organic matter than with Fe–Mn oxides.

4.3.3. Zinc

This element shows the largest contents of all analyzed metals, reaching a mean value of 1582.76 ppm (Table 2). Sediments of zone 1 show the highest concentrations, exceeding 1600 ppm. The lowest ones are observed in sediments of zone 3, with a mean value lesser than 1200 ppm. As mentioned previously, both Zn and Cu that come from rivers tend to remain in dissolved phases until reaching zones of high salinity and pH, where they precipitate by sorption onto suspended particulate matter. Zn shows the highest concentrations in the easily reducible fraction and the lowest ones in the fraction associated with organic compounds (Fig. 4), with mean concentrations of 805.72 and 8.65 ppm, respectively. This contrasts with that observed in aquatic systems unaffected by acid drainage, where Zn shows great affinity with the residual phases (Tessier et al., 1980; Jain, 2004).

Table 2

Total and mean Fe, Cu, Zn, As, Pb, and Cd concentrations of the fractions obtained according to the sequential extraction of Bendell-Young et al. (1992). Total metal concentration was the sum of metal recovered from four fractions.

	Zone 1				Zone 2				Zone 3				Mean				
	H-1	P-1	P-2	P-3	P-4	O-1	O-2	O-3	O-4	O-5	O-6	O-7		T-1	T-2	T-3	T-4
Easily Reducible																	
Fe	4.66	3.04	4.42	3.79	3.82	3.50	4.67	2.28	3.40	5.40	3.15	4.13	5.22	1.78	7.59	7.02	4.24
Cu	61.17	232.17	14.08	492.93	17.31	67.49	18.38	146.03	91.04	35.85	131.76	67.39	132.07	73.33	53.23	181.94	113.51
Zn	227.58	968.47	882.86	1580.66	1684.97	329.77	2009.69	1182.24	117.37	50.25	952.28	806.14	781.86	357.01	74.68	885.74	805.72
As	6.77	16.29	24.71	4.70	11.12	7.90	16.26	11.00	3.99	0.69	6.61	4.40	8.11	33.68	11.26	12.94	11.28
Pb	2.57	51.87	0.30	23.48	0.00	0.01	4.30	19.43	64.98	20.74	24.68	6.07	2.70	20.63	52.53	9.59	18.99
Cd	0.23	0.14	2.66	1.94	0.95	0.69	4.30	1.54	0.16	0.00	0.71	0.77	0.56	0.76	0.06	4.00	1.22
Reducible																	
Fe	1.64	1.30	1.12	1.90	2.44	1.56	2.02	1.30	0.67	1.30	1.94	2.00	2.10	1.03	0.99	3.53	1.68
Cu	249.29	98.62	78.17	95.87	84.16	325.07	120.87	113.95	62.28	90.12	78.80	98.73	190.45	103.67	57.05	71.42	119.91
Zn	573.48	371.00	831.74	745.55	1285.03	460.88	1629.22	484.00	65.26	41.41	274.41	975.82	822.81	88.13	49.08	167.97	554.11
As	50.05	53.50	78.64	75.58	94.74	58.36	57.70	73.60	5.33	23.21	40.74	51.05	74.36	83.44	43.33	51.79	57.21
Pb	145.07	187.47	236.56	287.85	292.46	178.52	193.30	146.43	45.96	142.54	57.34	219.80	211.97	148.02	338.31	17.54	178.07
Cd	0.23	0.02	0.81	0.18	0.28	0.24	0.83	0.16	0.05	0.11	0.05	0.16	0.31	0.19	0.16	0.54	0.27
Organic matter-bound																	
Fe	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.69	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.05
Cu	253.87	60.74	569.13	167.96	680.70	178.03	1839.20	721.45	11.27	3.28	659.59	1035.28	2.91	112.64	13.78	114.09	401.50
Zn	3.17	0.55	10.29	1.51	7.49	1.32	16.26	65.21	0.34	0.26	1.96	4.92	21.82	1.99	0.53	0.84	8.65
As	55.94	62.29	66.90	54.59	73.75	49.88	152.91	96.45	8.61	8.01	26.62	58.53	2.28	22.58	45.75	36.20	51.33
Pb	0.05	0.07	0.08	0.12	0.07	0.41	0.04	81.78	0.09	0.07	0.00	0.00	3.25	0.07	0.10	0.13	5.40
Cd	0.00	0.02	0.04	0.01	0.02	0.15	0.01	0.04	0.01	0.01	0.00	0.00	0.06	0.04	0.00	0.04	0.03
Residual metals																	
Fe	4.66	3.04	4.42	3.79	3.82	3.50	4.67	2.28	3.40	5.40	3.15	4.13	5.22	1.78	7.59	7.02	4.24
Cu	792.66	305.14	986.60	510.61	1328.67	670.09	1711.40	302.53	141.03	241.41	730.38	1185.83	2196.23	225.92	425.82	729.66	780.25
Zn	325.23	157.76	472.01	202.82	201.49	204.11	288.69	110.18	97.33	115.62	129.94	276.92	419.39	117.33	180.20	129.32	214.27
As	244.53	80.49	281.61	92.22	132.33	152.42	160.61	112.29	65.18	462.56	144.00	154.39	556.14	158.40	871.90	482.46	259.47
Pb	575.32	68.62	632.48	111.71	255.29	265.02	219.52	51.39	44.06	125.66	85.70	221.71	961.24	265.99	2737.33	531.57	447.04
Cd			1.72		0.40					1.13		1.13	1.35	1.70			1.24
Total metal concentration																	
Fe	10.96	7.38	9.97	9.47	10.08	8.56	11.35	6.54	7.48	12.10	8.24	10.26	12.57	4.60	16.17	17.57	10.21
Cu	1356.99	696.67	1647.99	1267.38	2110.84	1240.68	3689.85	1283.96	305.62	370.67	1600.54	2387.24	2521.65	515.55	549.89	1097.11	1415.16
Zn	1129.46	1497.78	2196.90	2530.55	3178.98	996.08	3943.85	1841.63	280.30	207.53	1358.59	2063.81	2045.88	564.46	304.48	1183.87	1582.76
As	357.29	212.57	451.86	227.08	311.93	268.55	387.47	293.34	83.12	494.48	217.98	268.38	640.88	298.10	972.24	583.40	379.29
Pb	723.01	308.04	869.42	423.15	547.81	443.95	417.15	299.02	155.08	289.01	167.71	447.59	1179.16	434.72	3128.28	558.83	649.50
Cd	0.46	0.18	5.23	2.14	1.65	1.08	5.14	1.74	0.22	1.25	0.76	2.07	2.29	2.69	0.22	4.57	1.98

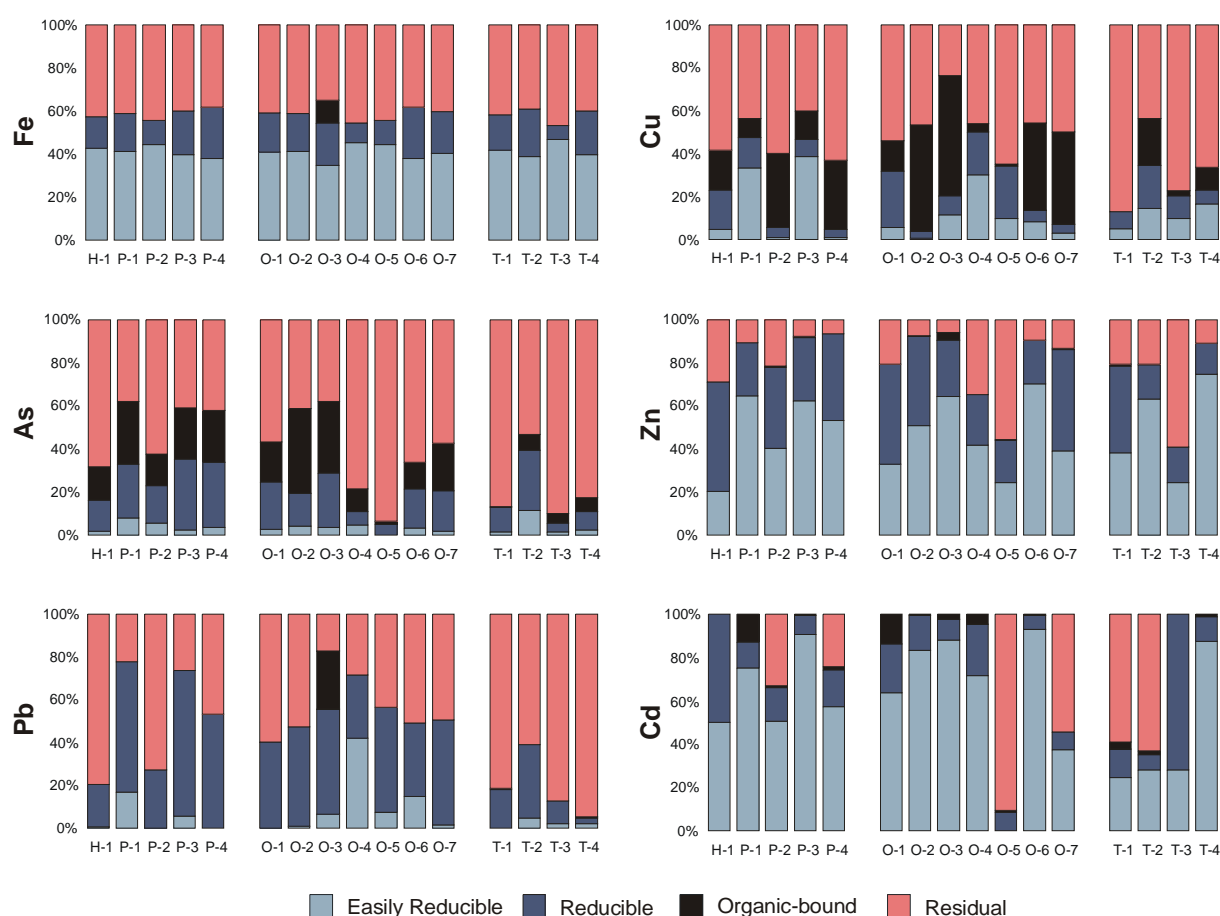


Fig. 4. Proportion of Fe, Cu, Zn, As, Cd, and Pb absolute concentrations fractionated into the four sediment extractions. Values of absolute concentration for these metals are shown in Table 2.

4.3.4. Arsenic

The average concentration of this element is 379.29 ppm, ranging from 83.12 to 972.24 ppm (Table 2). Samples of zone 3 contain the highest As concentrations, with a mean value higher than 600 ppm, more than double than the samples in zones 1 and 2. The high As contents reached in this zone are coming from fluvial input and phosphogypsum wastes of the Tinto estuary. In the whole set of samples, the highest concentrations are found in the residual fraction (Fig. 4), and the lowest ones in the easily reducible fraction, with 259.47 and 11.28 ppm, respectively. The majority of As present in sediments of the Tinto mixing zone is found in the residual fraction with more than 80% of total metal concentration, while the rest of the fractions

contain the remaining As. This indicates that most of the As discharged by the Tinto River reaches the estuary associated with stable mineral phases, probably as suspended detritic material.

4.3.5. Cadmium

This element shows the lowest contents, with an average value of 1.98 ppm (Table 2). The highest mean concentration is observed in sediments of zone 3, with mean values of 2.44 ppm, because in this zone both Tinto fluvial discharge and phosphogypsum deposits are combined. As in the case of Fe and Cd, distributions between the different fractions remain quite constant in the three zones due to Fe oxy-hydroxide precipitation in acid mixing zones and redistribution. Among all fractions, Cd concentration in the

easily reducible phase is especially significant, ranging from 55 to 70% of total metal concentration, while the organic fraction does not exceed 5% (Fig. 4).

4.3.6. Lead

The average concentration of this metal is 649.50 ppm, ranging from 155.08 to 3128.28 ppm (Table 2). Sediments of the Tinto mixing zone show the highest contents, with a mean value over 1200 ppm. Conversely, the lowest concentrations are observed in sediments of zone 2, with a mean value of 305 ppm. In the three zones, over 90% of Pb total concentration is found in the reducible and residual fractions (Fig. 4). Pb present in sediments of zone 3 is mostly associated with the residual phase (84% of total Pb), while in zone 2 the majority of Pb concentrates in the reducible phase (48%). Like in the case of As, the sediments of the Tinto mixing zone have Pb associated with stable mineral phases (residual fraction).

Acknowledgements

Financial support in this research by DGICYT National Plan, project REN2002-03979, Andalusian Regional Government (PAI) and the MECED of the Spanish Government by an FPU grant. Researchers of the Group RNM-276 and "Plan de Calidad Ambiental del Entorno de la Ría de Huelva", are greatly appreciated.

References

- Borrego, J., 1992. Sedimentología del estuario del río Odiel (Huelva, SO España). PhD. Thesis, University of Sevilla, 296 pp.
- Achterberg, E.P., Herzl, V.M.C., Braungardt, C.B., Millward, G.E., 2003. Metal behaviour in an estuary polluted by acid drainage: the role of particulate matter. *Environmental Pollution* 121, 283–292.
- Bendell-Young, L.I., Dutton, M., Pick, F.R., 1992. Contrasting two methods for determining trace metal partitioning in oxidized sediments. *Biogeochemistry* 17, 15–29.
- Bendell-Young, L.I., Thomas, C.A., Stecko, J.R.P., 2002. Contrasting the geochemistry of oxic sediments across ecosystems: a synthesis. *Applied Geochemistry* 17, 1563–1582.
- Borrego, J., Morales, J.A., Pendón, J.G., 1995. Holocene estuarine facies along the mesotidal coast of Huelva, south-western Spain. In: Flemming, B.W., Bartholoma, A. (Eds.), *Tidal Signatures in Modern and Ancient Sediments*. International Association of Sedimentologists, Special Publication, 24, pp. 151–170.
- Borrego, J., López-González, N., Carro, B., Lozano-Soria, O., 2004. Origin of the anomalies in light and middle REE in sediments of an estuary affected by phosphogypsum wastes (south-western Spain). *Marine Pollution Bulletin* 49, 1045–1053.
- Braungardt, C.B., Achterberg, E.P., Elbaz-Poulichet, F., Morley, N., 2003. Metal geochemistry in a mine-polluted estuarine system in Spain. *Applied Geochemistry* 18, 1757–1771.
- Campbell, P.G.C., Tessier, A., 1989. Geochemistry and bioavailability of trace elements. In: Boudou, A., Ribeyre, F. (Eds.), *Aquatic Ecotoxicology: Fundamental Concepts and Methodologies*, vol. I. CRC Press, Boca Raton, pp. 125–148.
- Elbaz-Poulichet, F., Dupuy, C., Cruzado, A., Velásquez, Z., Achterberg, E.P., Braungardt, C.B., 2000. Influence of sorption processes by iron oxides and algae fixation on arsenic and phosphate cycle in an acidic estuary (Tinto River, Spain). *Water Research* 34, 3222–3230.
- Elbaz-Poulichet, F., Morley, N.H., Cruzado, A., Velásquez, Z., Achterberg, E.P., Braungardt, C.B., 1999. Trace metal and nutrient distribution in an extremely low pH (2.5) river-estuarine system, the Ría de Huelva (south-west Spain). *Science of the Total Environments* 227, 73–83.
- Hudson-Edwards, K.A., Schell, C., Macklin, M., 1999. Mineralogy and geochemistry of alluvium contaminated by metal mining in

- the Rio Tinto area, southwest Spain. *Applied Geochemistry* 14, 1015–1030.
- Jain, C.K., 2004. Metal fractionation study on bed sediments of River Yamuna, India. *Water Research* 38, 569–578.
- Ridgway, J., Shimmield, G., 2002. Estuaries as repositories of historical contamination and their impact on shelf seas. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 55, 903–928.
- 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, south-western Spain. *Environmental Geology* 34, 270–278.
- Sainz, A., Grande, J.A., de la Torre, M.L., 2004. Characterisation of heavy metal discharge into the Ria of Huelva. *Environment International* 30, 557–566.
- Stecko, J.R.P., Bendell-Young, L.I., 2000. Contrasting the geochemistry of suspended particulate matter and deposited sediments within an estuary. *Applied Geochemistry* 15, 753–775.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C., Bisson, M., 1980. Trace metal speciation in the Yamaska and St. Francois rivers (Quebec). *Canadian Journal of Earth Science* 17, 90–105.

CAPÍTULO VI

Geochemical signature as paleoenvironmental markers in Holocene sediments of the Tinto River estuary (Southwestern Spain)

J. Borrego, N. López-González, B. Carro
Estuarine, Coastal and Shelf Science 61, 631–641 (2004)
(DOI: 10.1016/j.ecss.2004.07.004)

GEOCHEMICAL SIGNATURE AS PALEOENVIRONMENTAL MARKERS IN HOLOCENE SEDIMENTS OF THE TINTO RIVER ESTUARY (SOUTHWESTERN SPAIN)

José Borrego, Nieves López-González, Berta Carro

Departamento de Geología, Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Huelva, Campus El Carmen, 21071 Huelva, Spain

Abstract

High absolute concentrations of metals associated to sulfide deposits located at the river source (Fe, Cu, Zn, Pb, Cd, and As) have been determined from the study of major and trace element concentrations in sediment samples obtained in two vibracores in the Tinto River estuary. In most cases, the enrichment factor (EF) for these metals is over 2, although Cu, Zn and As have much higher EF, over 10, in surficial samples. Fe oxy-hydroxide precipitation in high-chlorinity zones and its scavenging effect on metals is the main control process on the chemical composition of the sediments. Vertical evolution of the sedimentary and geochemical characteristics of the cores shows that the estuary has undergone a progressive shallowness and a relative increase in acidic river water volume with respect to seawater. This effect has originated a downstream displacement of acid mixing processes affecting the estuary, which is reflected in higher metal concentrations in sediments of the outer zones of the system.

Keywords: acidic estuary, geochemistry, enrichment factor, Holocene sediments, Tinto estuary, Spain.

1. Introduction

Metal behavior in systems with fluvial-marine interaction (rias, estuaries and deltas) has aroused a growing interest among the scientific community. This is due to alterations of anthropogenic origin which the biogeochemical cycles of trace metals have undergone in these sedimentary environments (Salomons and Förstner, 1984; Siegel, 2002). A major portion of metals of natural or anthropogenic origin, introduced into estuarine environments, usually arrives in dissolved phases. They are immediately incorporated into organometallic compounds or other mineral phases of the suspended particulate matter at the beginning of the saline (salt-induced)

mixing processes. Once they become part of the suspended particulate matter, they are transported in the water column and finally incorporated into the sediments (Stecko and Bendell-Young, 2000). In an estuarine system undergoing exclusively saline mixing processes, the effects of metal and other trace elements adsorption onto Fe oxy-hydroxide particles take place in low-chlorinity zones (Sholkovitz, 1992; Millward, 1995; Sholkovitz and Szymczak, 2000). While in water systems affected by acid mine drainage or acid rock drainage, salt-induced adsorption/desorption processes are altered by wide pH variations (Achterberg et al., 2003), because low pH values (< 4) inhibit adsorption processes, and metals are held in dissolved phases

until they reach high-chlorinity zones.

Acidic contributions are characterized by low pH and high concentrations of Fe, sulphate and a wide variety of metals (Webster et al., 1998). In estuaries affected by these types of inputs, metal behavior is controlled by pH variations and salinity changes. Under these conditions major modifications occur in the trace element and metal transfer processes from dissolved phases to suspended particulate matter and from this to sediments (Elbaz-Poulichet et al., 1999; Braungardt et al., 2003). All these modifications are reflected in the geochemical features of the sediments and their study allow establishing geochemical indicators as proxies of the temporal evolution of the environmental conditions in estuarine systems. In this context, the study of the geochemical characteristics in Holocene sediments of the Tinto estuary can provide valuable information about the behavior of metals and other trace elements in estuarine systems affected by acid drainage, especially if we consider that this estuary has been affected by this type of contributions for at least 3200 years BP (Van Geen et al., 1997; Leblanc et al., 2000; Davis et al., 2000).

The aims of the present work are to describe the content, behavior and relationships between major and trace elements in Holocene sediments of an estuarine system affected by an acidic water mixing process (Tinto estuary), and also to assess the heavy metal inputs using part of the sedimentary record of this estuarine system.

2. Regional setting

The mouth of the Tinto River, together with the Odiel River, forms an estuarine system known as the Ria de Huelva (Fig. 1). The estuary receives input from the Tinto River, whose drainage basin crosses

materials belonging to the most southern units of the Hesperian Massif of the Iberian Peninsula, occupying a large part of the so called "Central Domain" or "Iberian Pyrite Belt". This is the largest repository of volcanogenic massive sulfide deposits in the world. Massive sulfide deposits of the Riotinto mining district are the biggest in the world and contain more than 10^9 tons of massive pyrite ore. These deposits have abundant base metallic sulfides (Zn, Cu, Pb) and associated trace metals (Cd, As, Tl, Sn, Hg, Ag and Au). Mining activity of these sulfides began in the Copper Age (1200–1500 BC), then continued during Tartessian and Phoenician times, with the busiest activity taking place during the Roman period. Mining started again in the last part of the 19th century and continues to the present day (Davis et al., 2000; Leblanc et al., 2000).

This estuarine system is affected by a semidiurnal mesotidal regime, with a mean tidal range of 2.69 m. A 3.06 m range is reached during spring tides and a 1.70 m range, during neap tides. The Tinto River contribution is seasonal and highly variable from year to year. Mean monthly discharge is 8.4 Hm^3 , whereas it may exceed 55 Hm^3 in the rainiest months; conversely, the freshwater runoff is very scarce (flows $< 0.5 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$) or practically null during the dry summer months (Carro, 2002).

The Tinto River water that reaches the estuary is characterized by pH values lower than 3 (Grande et al., 2000). In the estuary, water shows major oscillations in its physico-chemical characteristics caused by the temporal variation of fluvial and marine water mixing volumes. In the upper estuary, with a strong fluvial influence, pH values range between 2.3 and 4.5, although higher values (6.7) can be observed during extreme spring tide cycles. When the volume of seawater reaches the estuary causes a high rate of dilution of fluvial acid discharge

(Carro, 2002). In the rest of the estuarine zones, water shows pH values ranging between 2.5 and 7.8, varying considerably depending on the volume of fluvial discharge and the tide features. However, except for the periods of very low fluvial input (summer), the estuary water maintains low pH values (between 3 and 5) and large amounts of dissolved heavy metals (Elbaz-Poulichet et al., 1999; Grande et al., 2000).

The estuary surficial sediments have a high heavy metal and Fe concentration (Cu: 457–1859 ppm, Zn: 542–1389 ppm, Pb: 836–

1861 ppm, Fe_2O_3 : 9–19.4%), originated from river discharge and industrial dumping (Borrego et al., 2002). The effects of the most recent mining activity can be observed in the sedimentary record from between 200 and 130 years (Van Geen et al., 1997; Ruiz et al., 1998; Davis et al., 2000). Although the first episodes of heavy metal pollution have been observed in older sedimentary levels (2530 years BC; Leblanc et al., 2000), the latter were caused by the mining activity carried out at the Tinto River source in Pre-Roman times (Davis et al., 2000), during the so called “Copper Age”.

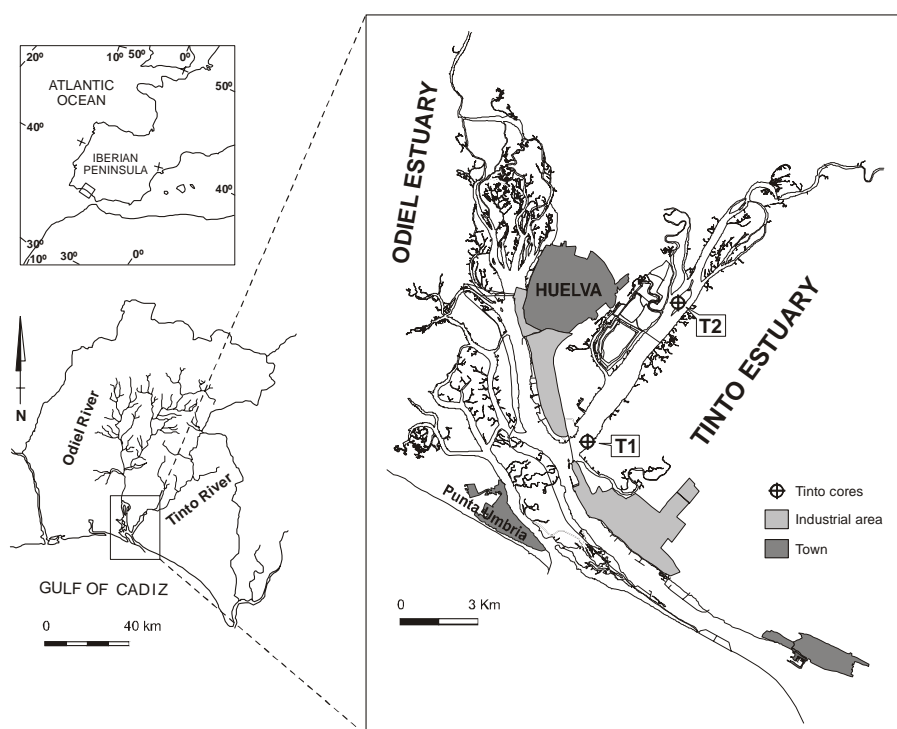


Fig. 1. Tinto estuary local setting, with indication of cores sites (T1 and T2).

3. Materials and methods

3.1. Sampling and analytical methodology

Two sediment cores (T1 and T2) were collected in the estuary (Fig. 1) using a vibracore (Lanesky et al., 1979). The length of the cores varied between 3.08 m of core T-1 and 3.49 m of core T-2. These cores were

logged, photographed and then sub-sampled for sedimentological and geochemical analysis (17 samples). The samples were obtained in sections of 0.5 cm at intervals of 40 cm, beginning from the top of each core. These samples were stored in polyethylene bags and kept frozen until chemical analysis. The wet samples were air-dried at room temperature and sieved (2

mm) to remove large particles. The samples for the chemical analysis were powdered in an agate mortar.

Organic content was determined by loss on ignition (% LOI) at 600 °C for 1 h in a blast furnace. This procedure assumes that the difference in weight before and after ignition of the dried sediment is primarily due to a loss of organic carbon in sediments. As sediments are dried to a constant weight prior to combustion, errors introduced due to the dewatering of clays should be relatively insignificant (Stecko and Bendell-Young, 2000). Carbonates in estuarine sediments may also contribute to LOI values. However, this mineral occurs mainly as large components (e.g. broken shells) that were not included with the collected sediment.

Powdered sediment samples of 0.2 g were digested with 10 ml HF and 2 ml HClO₃ for 24 h in a tightly closed Teflon vessel on a hot plate at less than 150 °C and the solution was evaporated to dryness, and then extracted with 3 ml 1% HNO₃. Afterwards, the solution was evaporated to dryness, and extracted again with 3 ml HCl. Finally, this was re-suspended with 100 ml 1.5% HNO₃. Major elements were determined by atomic absorption spectrometry. For determining SiO₂, TiO₂ and P₂O₅, 0.1 g of sample was taken and separated with NaOH in a Ni melting pot at 800 °C and later determined by visible spectrophotometry. SiO₂ was determined by molybdate in an acidic medium, P₂O₅ by molybdate in a reducing medium and TiO₂ by oxidation with H₂O₂.

Trace elements were measured by ICP-MS in the Research Central Services of the University of Huelva. Tuning and checking of ICP-MS calibration was performed with a solution of 10 ppb of Li⁷, Y⁸⁹ and Tl²⁰⁵, obtaining a RSD lower than 5%. For the external calibration, a multi-elemental standard was used, with an initial

concentration in each element of 10 ppm (Merck VI for ICP-MS) and from these, the standards of 1 ppb, 5 ppb, 10 ppb, 50 ppb and 100 ppb were prepared by dilution. Under these conditions, a mean sensitivity of 119 000 cps Li⁷, 320 000 cps Y⁸⁹ and 190 000 for Tl²⁰⁵ and a precision of between 5 and 10% were obtained.

3.2. Statistical analysis

Quantitative analysis of the relationships was carried out by applying factorial analysis of principal components on 34 variables. This allowed us to ascertain the origin of each element based on its level of association with the other ones and to determine the factors that control its geochemical behavior in the estuarine system. The values of factor matrix can be improved by the varimax rotation method, which actually maximizes factor variance (Kaiser, 1985). Varimax rotation attempts to simplify the columns of the factor matrix by making all values close to either 0 or 1. This method tends to minimize the number of variables that show high saturations for a factor, resulting in a simpler interpretation. All statistical calculations were conducted using SYSTAT 5.0 for Windows.

4. Results and discussion

4.1. Sedimentary facies

Four main lithofacies have been distinguished in the studied cores.

4.1.1. Oyster shell gravel (SGo)

This lithofacies is made up of an accumulation of bivalve shell fragments with sizes ranging from 0.5 to 4 cm, immersed in a mud matrix. The shell fragments correspond mostly to oysters and smaller amounts of other bivalves such as clams (*Cerastoderma edule*). This lithofacies

appears only in the lowest level of core T1, between 3.08 and 1.65 m depth (samples 8–6: Fig. 2) and indicates the deposit of subtidal bars in high-energy estuarine channels (Borrego, 1992) under open conditions.

4.1.2. *Clam shell gravel (SGc)*

This appears in centimeter-thick layers inserted in the Mm lithofacies of core T2 (2.90–2.80 and 3.23–3.15 m: Fig. 2) and consists of *Cerastoderma edule* accumulations embedded in a mud matrix. This lithofacies is typical of lag deposits in small to modest sized channels.

4.1.3. *Massive mud (Mm)*

This lithofacies is made up of typically gray massive silty clay where the dominant grain size ranges from 1.7 to 5.0 μm . In general, it shows considerable bioturbation and scattered shell fragments, which can appear in lag deposits of a few centimeters.

This lithofacies occupies most part of core T2 between 3.5 and 0.69 m (samples 9–3: Fig. 2). The deposition of these sediments occurred in low-energy shallow tidal channels, showing a high rate of colonization by infauna, typical of the estuary inner zones (Borrego, 1992; Borrego et al., 1995).

4.1.4. *Laminated mud (MI)*

This lithofacies consists of clayey silt with high contents of organic matter (LOI ranging between 10 and 15%) and scattered bivalve shell fragments, mainly clams, which can occasionally appear in centimetre-thick layers. It has a laminated appearance with highly variable bioturbation signal, caused by bivalves, annelids and, to a lesser extent, crustaceous activity. This lithofacies is always located in the shallowest levels of the two cores, decreasing its thickness if we move towards the inner zones of the estuary (from T1 to T2, Fig. 2). Thus, MI lithofacies would

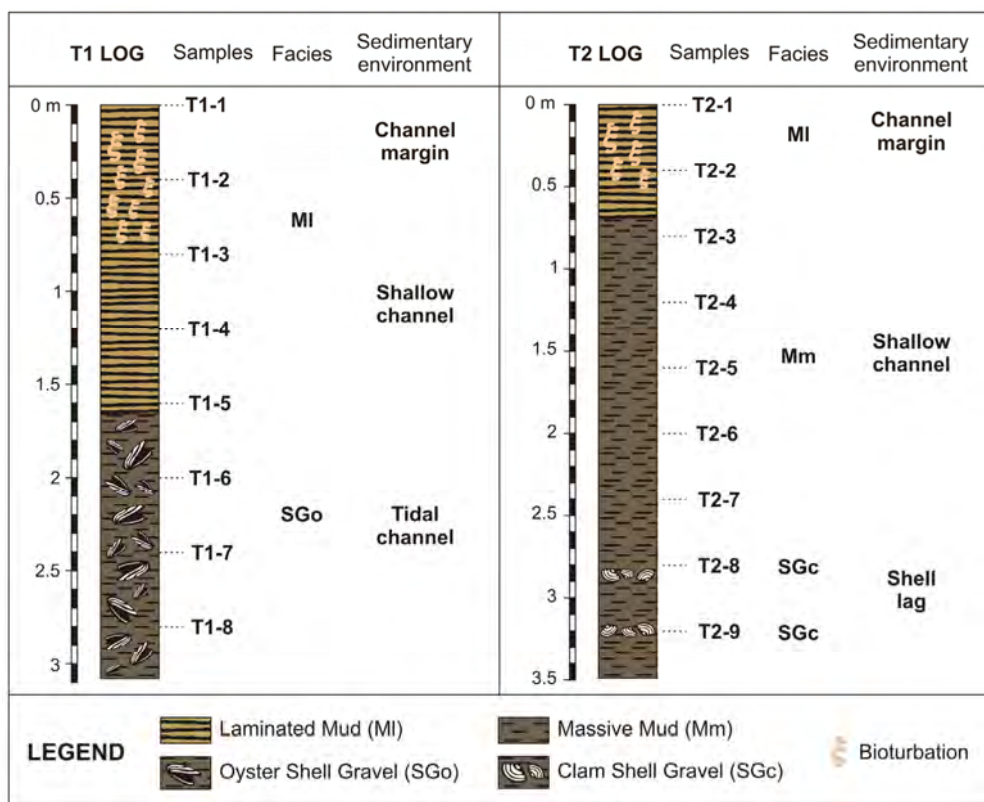


Fig. 2. Lithostratigraphic sequence of the studied cores.

occupy the levels ranging between 1.65 and 0 m of core T1 (samples 5–1), and between 0.69 and 0 m of core T2 (samples 2–1). The deposit of these sediments takes place in low-energy shallow tidal channels that allows the bottom activity of bivalves and annelids (Borrego, 1992; Borrego et al., 1995).

4.2. Geochemical characteristics

The concentrations of the analyzed elements and the granulometric characteristics are shown in Table 1.

4.2.1. Enrichment factors, Fe and trace elements concentration in the cores

The enrichment factors (EF) for Fe₂O₃, Cr, Cu, Zn, Pb, As, Ni, V, Sr, Ba, Y, Ti and Co have been calculated. The values obtained in sediments were normalized using Sc as a reference element (Ackermann, 1980; Salomons and Förstner, 1984; Loring, 1991; Shumilin et al., 2002). This element is a reliable indicator of the contribution of terrestrial crust-derived materials (Chester, 2000). EF values were calculated as:

$$EF = ([El]/[Sc])_{\text{sed}} : ([El]/[Sc])_{\text{Bacuta}}$$

where [El]_{sed} is the content of the chemical element in the sediments; [Sc]_{sed} is the content of Sc in the sediments; [El]_{Bacuta} and [Sc]_{Bacuta} are the average concentrations of the element and Sc in sediments of a non-polluted core collected in the central zone of the estuary of the Odiel and Tinto rivers (Ruiz et al., 1998). These values represent average concentrations of deposited sediments between 2000 and 5300 BP (¹⁴C dating) in an estuarine environment of a shallow channel (depth < 10 m) (Borrego et al., 1999). The use of the pre-anthropogenic sediment metal concentration of the same estuary, like the normalization factor, allows us a better approach of the enrichment levels due to anthropogenic activity

(Ridgway and Shimmiel, 2002).

Based on the observed EF values (Fig. 3), the elements measured in sediments of cores T1 and T2 can be included into three groups:

- 1) Depleted elements (EF < 1): Fe₂O₃, Cr, Ni, Sr, Y, Ti, V, Mn and Co.
- 2) Enriched elements (1 < EF < 2): Pb.
- 3) Highly enriched elements (EF > 2): Cu, Zn, As and Ba.

The last two groups of elements correspond to heavy metals associated to polymetallic sulfide deposits located at the Tinto River spring (Leblanc et al., 2000).

The vertical evolution of EF values for the elements related to the sulfide deposits (Cu, Zn, Pb and As) in samples of core T1 indicates that these metals show a similar evolution pattern and allow distinguishing three different levels in the core (Fig. 4). These levels are:

Level 1 (between 3.0 and 1.7 m depth, samples 8–6). EF values clearly tend to decrease and, in the case of Cu, change from 16.3 (2.8 m depth) to 1.7 (2.0 m depth sample; Fig. 4D). At the same level the rest of trace elements maintain EF values without significant variations (Fig. 4A and C). The samples of this level show the lowest absolute Fe and trace element concentrations (Fig. 5A) and, conversely, the highest Sr content. This element shows a clear affinity with CaO (see next section) which indicates the presence of high concentrations of biogenic carbonates that were constituted by shell fragments.

Level 2 (between 1.7 and 0.5 m depth, samples 5–3). EF values undergo a sharp increase in most trace elements with respect to the lower level (Fig. 4A–D). At this level, EF values keep constant and only a slight increase, in the case of some elements, can be observed. A similar trend can be seen in the absolute concentration profiles (Fig. 5A), except for the case of Sr content, which

Table 1
Major and trace elements concentration, granulometric characteristics and depth of sediments from the studied cores.

Samples	T1-1	T1-2	T1-3	T1-4	T1-5	T1-6	T1-7	T1-8	T2-1	T2-2	T2-3	T2-4	T2-5	T2-6	T2-7
Major elements in %															
SiO ₂	51.03	56.20	53.75	61.22	53.07	70.03	70.64	68.21	50.16	51.72	55.37	59.75	61.50	60.75	57.57
Al ₂ O ₃	13.30	11.23	12.62	10.48	12.64	9.07	8.98	9.25	15.35	16.25	12.77	10.86	11.08	9.83	13.04
Fe ₂ O ₃	12.99	12.55	8.77	6.87	7.48	3.00	5.68	3.97	13.70	8.81	5.29	4.41	4.76	4.31	4.33
CaO	1.36	1.58	1.51	1.68	2.37	4.57	0.77	4.13	0.88	1.35	2.31	3.66	2.41	3.96	5.27
MgO	1.81	2.23	1.90	1.70	2.02	0.91	0.77	1.18	1.67	1.43	1.97	1.42	1.65	1.42	1.63
Na ₂ O	2.24	3.78	4.51	2.18	6.86	4.46	2.88	3.16	2.28	5.33	5.33	5.02	2.51	5.04	2.31
K ₂ O	1.81	1.85	1.76	2.03	1.86	1.47	1.43	1.69	2.21	2.22	2.31	2.09	2.28	2.08	2.16
P ₂ O ₅	0.32	0.19	0.15	0.14	0.15	0.05	0.04	0.07	0.29	0.17	0.10	0.10	0.11	0.10	0.10
Trace elements in ppm															
Cr	84.2	87.1	87.5	95.9	84.8	38.4	29.0	60.4	97.1	90.2	82.8	78.2	68.6	74.7	80.3
Cu	863.0	875.0	729.0	893.0	948.0	73.0	118.0	970.0	1349.4	1709.9	243.5	259.4	222.8	289.2	340.9
Zn	4123.0	2913.0	1175.0	1004.0	904.0	68.0	65.0	207.0	2537.8	1508.2	147.9	138.4	119.0	136.3	150.4
Pb	123.0	143.0	77.0	88.0	101.0	24.0	26.0	80.0	170.2	125.8	47.2	43.9	39.4	47.2	49.0
Ni	32.0	33.0	32.0	35.0	33.0	14.0	10.0	21.8	38.0	42.4	31.3	28.2	24.7	26.9	29.1
Ba	213.0	234.0	221.0	214.0	130.0	177.0	148.0	227.0	329.3	288.2	259.6	244.2	209.6	233.3	275.0
As	441.0	366.0	171.0	136.0	131.0	22.0	22.0	97.0	375.6	218.1	37.6	46.6	37.0	42.5	57.4
Rb	49.4	50.6	34.0	47.0	31.6	52.0	46.0	46.0	82.2	81.9	73.2	68.7	53.2	70.3	74.8
Sr	59.4	48.0	67.3	52.3	81.0	156.0	181.0	112.0	65.7	55.5	95.5	91.7	65.6	89.4	155.5
Y	13.6	12.1	15.7	11.7	19.6	12.0	9.0	15.0	19.0	19.7	20.0	19.2	15.4	19.5	22.5
Zr	102.0	118.0	126.0	159.0	128.0	108.0	72.0	142.0	154.0	172.0	155.9	159.7	138.0	174.0	159.6
Cd	3.1	1.5	1.0	0.7	0.7	0.1	0.1	0.4	2.5	1.1	0.2	0.2	0.1	0.3	0.2
Th	4.0	4.0	5.0	4.7	6.9	4.6	3.6	5.2	6.1	6.2	8.0	7.9	7.2	7.7	8.1
U	8.3	3.1	2.0	1.8	2.1	1.9	1.7	1.6	4.6	1.7	1.8	2.3	3.2	2.5	2.3
Li	52.9	52.4	51.2	58.5	53.8	32.0	26.6	43.5	62.3	83.0	61.4	59.2	58.7	53.3	54.5
Be	2.1	2.1	1.9	2.2	1.9	0.9	0.7	1.6	2.0	3.1	1.9	2.0	2.1	1.8	1.9
Sc	7.5	8.9	11.0	9.7	11.6	6.6	5.4	9.4	13.2	13.1	13.4	12.0	10.6	11.4	13.9
Ti	3835.5	4274.2	4822.7	5320.2	4653.3	2582.6	2548.4	3774.6	4179.3	5965.4	5120.7	4893.2	4099.7	4598.0	4387.2
V	121.9	136.1	128.7	146.8	129.6	58.6	46.5	90.0	139.0	168.1	131.8	111.9	101.1	110.8	115.3
Mn	485.6	605.8	480.2	373.4	544.7	218.2	181.4	280.2	334.3	362.2	333.0	323.5	264.5	261.8	316.2
Co	37.7	41.7	28.0	30.2	23.2	7.6	6.4	12.0	31.1	30.7	13.7	13.2	11.4	12.8	14.1
Se	1.7	1.6	1.3	1.1	1.5	0.7	0.6	1.0	2.0	1.5	1.5	1.2	0.9	1.4	1.3
Granulometric composition in %															
Sand	34.6	44.9	43.3	40.2	28.0	49.0	48.0	40.7	1.2	7.6	0.7	4.7	12.5	3.2	1.5
Silt	29.6	26.7	25.1	29.4	29.3	21.9	28.3	31.2	52.6	57.2	55.7	47.5	50.7	55.0	48.1
Clay	35.8	29.3	31.6	30.4	42.7	29.1	22.9	28.1	46.2	35.2	43.6	47.8	36.8	41.8	50.4
Mud	65.4	55.9	56.7	59.8	72.0	51.0	51.2	59.3	98.8	92.4	99.3	95.3	87.5	96.8	98.5
Depth (cm)	0.0	40.5	80.5	120.5	160.5	200.5	240.5	280.5	0.0	40.5	80.5	120.5	160.5	200.5	240.5

shows a clear opposite tendency to the rest of trace elements by undergoing an evident decrease. This indicates that the main components for these samples are of terrigenous origin and that the bioclastic fraction is scarce.

Level 3 (between 0.5 and 0.0 m depth, samples 2–1). The two samples of this level display the highest enrichment factors, especially for metals associated with the sulfide deposits (Fig. 4D). For all these metals, EF exceeds a value of 3, particularly in the case of Zn. In sample T1-1, Zn reaches a value of 32 corresponding to an absolute concentration of 4123 ppm (Table 1). The Fe_2O_3 content is also significant (12.6–13.0%) showing similar concentrations to those shown in surface sediments in the Ria of Huelva (Tinto and Odiel estuaries; Borrego et al., 2002). However, the concentrations of other metals (Cr, V and Sc) do not undergo significant changes and keep almost the same concentrations as in the previous level. Sr content again indicates the prevalence of terrigenous components.

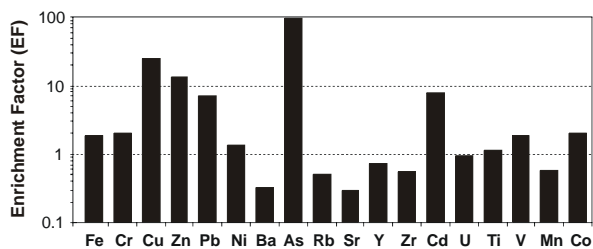


Fig. 3. Mean enrichment factors (EF) of elements for studied core sediments.

The sedimentation rate for the sector of the estuary where core T1 was located (Fig. 1) is 0.26 cm y^{-1} . This rate has been calculated by Davis et al. (2000) and Morales et al. (2003) by means of Pb-210 dating of short cores. This means that the shallowest 50 cm of core T1 correspond to sedimentation for approximately the last 200 years. This period coincides with the development of the intensive large scale

mining activity carried out by British companies in the Riotinto mines, which gave rise to a considerable increase of acid mine drainage (AMD) input to the estuary (Van Geen et al., 1997; Ruiz et al., 1998; Leblanc et al., 2000). This would explain the increase in the concentration of Fe, As and the rest of metals associated with the sulfide deposits in the samples from this level (Table 1) (Figs. 4 and 5).

Core T2 was located 7 km upstream from core T1 (Fig. 1). In this core the vertical evolution of EF values allow distinguishing the next two levels (Fig. 4):

Level 1 (between 3.2 and 0.7 m, samples 9–3). At this level the EF of metals associated with the sulfide deposits (Cu, Zn, Pb, Cd and As) decreases significantly towards the top. In the case of Cu, EF decreases from 11.9 (T2-9) to 0.8 (T2-3) (Fig. 4H). For the rest of trace elements, the EF shows no significant variations at this level and keeps almost constant values. Absolute concentrations of Fe_2O_3 and trace elements at this level (Fig. 5B) are very constant, with values relatively low and similar to those of level 1 of core T1. However, Sr concentration shows a clear negative tendency, decreasing from 176 ppm (T2-9) to 55.5 ppm (T2-3). This reflects, as happened in core T1, a CaO decrease of biogenic origin and an increase of terrigenous components in the sediments.

Level 2 (between 0.7 and 0.0 m, samples 2–1). At this level Fe_2O_3 and trace element contents undergo a sharp increase (Fig. 5B), which is reflected by a high increase of EF (Fig. 4E–H), reaching values similar to those observed in the shallowest levels of core T1. Once more, the concentration of metals such as Cu, Zn, Pb, Cd and As, presents the highest values (Table 1) which are similar to those observed in sediments of the estuarine system (Borrego et al., 2002).

The sedimentation rate determined for this sector of the estuary is $0.39 \pm 0.01 \text{ cm y}^{-1}$

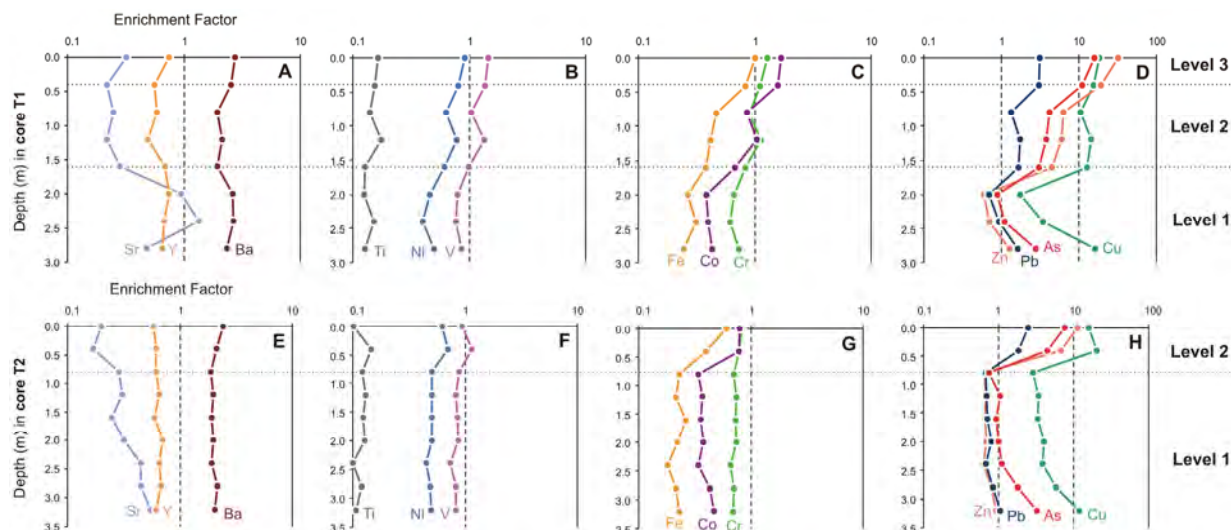


Fig. 4. Vertical profiles of the enrichment factors (EF) for trace elements in the cores.

(Davis et al., 2000; Morales et al., 2003), which implies that the shallowest 50 cm of core T2 includes the last 130 years BP and, therefore, as in core T1, the enrichment in Fe and the other metals observed in the surficial level is due to intensive operations of sulfide deposits at the Tinto River source between 1860 and 1997.

The Tinto estuary is an AMD affected system (Achterberg et al., 2003; Braungardt et al., 2003). In the low-chlorinity zone ($Cl <$

8 g l^{-1}) of this estuary, metals are held in the dissolved phase, which would explain why the sediments deposited in the estuary inner zones (Core T2), placed closer to acidic river contributions, show absolute metal concentrations and metal EF values lower than the sediments deposited in the outer zones (Core T1). Moreover, this is consistent with a decreasing in EF values for metals associated with acid drainage (Cu, Zn, Pb, Cd and As) observed in the lower level of

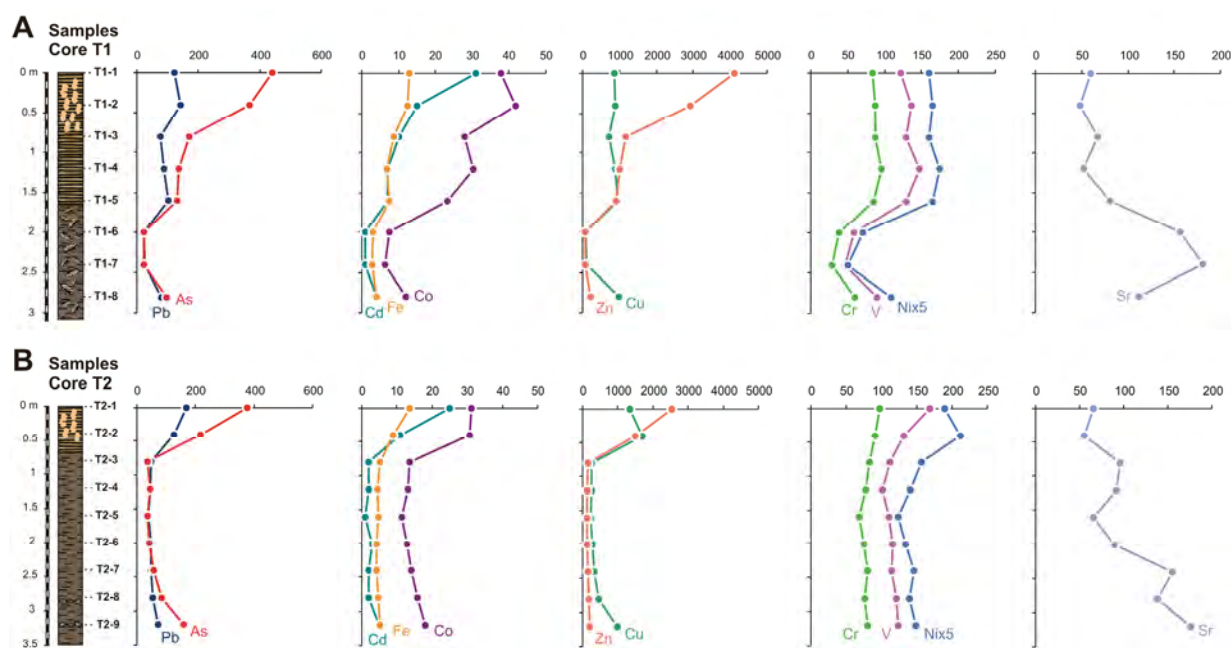


Fig. 5. Vertical profiles of Fe_2O_3 (in %) and trace element (in ppm) concentrations in core sediments.

core T2. The facies sedimentary analysis in both cores shows a progressive tendency to shallowness. This process gives rise to a decreasing of the tidal prism (water volume occupying the estuarine sectors located between low tide and high tide levels) and a relative increasing of the river water volume with respect to marine/tidal water volume. Under these conditions the both saline mixing and acidic mixing zones are displaced downstream, towards the outer sectors of the estuary. This leads to a pH decrease in the inner zones that causes not only that metals remain in the dissolved phase but also a decreasing metal content in the suspended particulate matter and, therefore, in the sediments. It must be taken into account that the sediments deposited in these sectors of the estuary (central basin) were originated mostly from flocculation processes (Dyer, 1986; Dalrymple et al., 1992; Borrego, 1992; Carro, 2002) and show geochemical features quite similar to those of the suspended particulate matter (Carro et al., 2003).

4.2.2. Relationship between variables

Factor analysis was applied to the whole dataset. Three factors were obtained which explained 73.45% of the variance and accounted for 28.26% (F-I), 22.17% (F-II) and 23.02% (F-III) of the total variance. Fig. 6 graphically represents the varimax rotated loadings of these factors. Factor I is characterized by high positive loadings (> 0.5) on Fe₂O₃, P₂O₅, Cr, Cu, Zn, Pb, Ni, As, Cd, U, Mn, Co, and Se, and negative loadings on SiO₂. Factor II displays high positive loadings for the association of K₂O, Ba, Rb, Y, Zr, Th, Sc, Se and mud, moderate negative loadings (< -0.5) on SiO₂ and very high negative loadings on sand. Factor III is characterized by high positive loadings on MgO, Na₂O, K₂O, Cr, Ni, Zr, Li, Be, Ti and V, and high negative loadings on CaO and Sr.

Based on the results obtained by factor analysis (Fig. 6), it can be assessed that inorganic scavengers (Fe oxides followed by clays) were the dominant factors controlling trace metal distribution in the catchment.

Factor F-I represents the strong control exerted by Fe oxy-hydroxides and Fe organic complexes over P, As and other heavy metals. In other examples of highly polluted estuaries, the removal of As from the water column also occurs by scavenging that involved Fe on surface active suspended matter (Kitts et al., 1994). In the Tinto estuary this scavenging effect of Fe-oxides and Fe-organic complexes over P, Mn, As and other heavy metals concentrated in the dissolved and particulate phases has been proved by Elbaz-Poulichet et al. (2000) and has also been observed by Galán et al. (2003) in sediments of the Tinto and Odiel rivers. This group of elements does not correlate with mud, which indicates that the environmental dynamic conditions exert no significant control over them. Other environmental conditions such as pH, Eh or salinity, could affect their behavior. It should be stressed that the precipitation of Fe-oxide and Fe-organic complex is the main factor that controls the geochemistry of the estuarine sediments.

Factor F-II is characterized by high loadings on mud, Rb and Sc, which reflects the presence of clay minerals probably made of feldspar alteration (Szefer et al., 1999). The opposite relationship between this group and the sand fraction allows distinguishing two mutually exclusive groups, because of the physical control that selects the sediment according to its grain size.

Factor F-III arouses the distinction of two lithological groups. On the one hand, elements of biogenic origin (Ca and Sr) represented by shell fragments, and on the other, terrigenous elements, basically phyllosilicates and heavy minerals. The

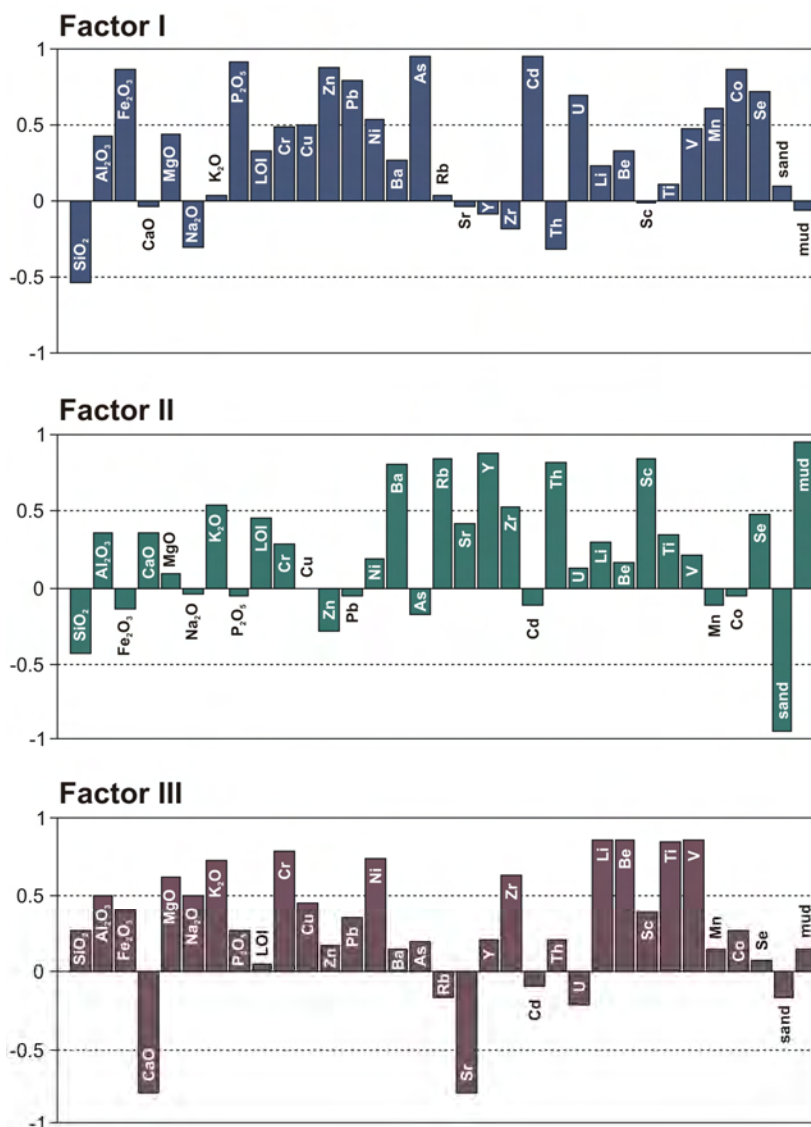


Fig. 6. Loadings plots of the three principal factors (F-I, F-II and F-III) obtained by factorial analysis of principal components based on compositional data of core sediment samples.

high loading of V, an element with a pronounced biophilic nature, suggests the possible presence of an organic component (Szefer et al., 1999). The heavy metals associated with this factor (Cr, Cu, Ni) are thought to be adsorbed on clay minerals or to be part of organic compounds.

5. Conclusions

The geochemical composition of the core sediments located at the central sector of the Tinto estuary show high concentrations of Cu, Zn, As, Pb, Cd and Ba, which are metals

associated with the acid mine drainage processes that take place in the Tinto River source. The analysis of the vertical evolution of the sedimentary and geochemical features in the studied cores allows identifying a continuous process of the estuary shallowness. This process has originated a progressive decreasing in the tidal prism and, in turn, a relative increasing in the acidic (pH < 3) river water volume that is mixed with neutral or slightly basic seawater (pH values between 7 and 8.2). This has given rise to a displacement of the both saline mixing and acidic mixing

processes from the inner zones of the estuary to the downstream outer zones. Thus, the sedimentary sector with the largest metal concentration has been displaced in the same way, so the highest concentrations are found in the sediments of the outer zones.

The factorial analysis of principal components allows recognizing four groups among the analyzed elements. The first group of metals linked to Fe₂O₃ and P₂O₅, is composed by Cr, Cu, Zn, Pb, Ni, As, Cd, U, Mn, Co, and Se. The second one, integrated by Ba, Rb, Y, Zr, Th and Sc, is associated to K₂O and mud. The third group reflects the presence of phyllosilicates and heavy minerals, and is made up of Cr, Ni, Zr, Li, Be, Y and V. The last one includes CaO and Sr, which represent the carbonate presence of biogenic origin.

These four groups point out the geochemical composition of the core sediments is strongly controlled by the Fe oxy-hydroxide precipitation, onto which heavy metals are adsorbed and transported. This precipitation occurs in high-chlorinity zones, contrary to what happens in estuarine systems unaffected by acid drainage, where this process occurs under low-chlorinity conditions. These characteristics explain the presence of high absolute concentrations of metals associated with sulfide deposits (Cu, Zn, Pb, As, Ba and Cd) in the sediments and the EF values over 2 in all of them. The case of Cu, Zn and As must be stressed, as these elements reach extremely high concentrations in the shallowest sediment samples: between 850 ppm and 1700 ppm for Cu, 1500 ppm and 4100 ppm for Zn, and 200 ppm and 450 ppm for As.

Acknowledgements

Financial support in this research by DGICYT, project PB93-1205; R&D

National Plan, project REN2002-03979 and Andalusia Regional Government (PAI), group RNM-276 is greatly appreciated.

References

- Ackermann, F., 1980. A procedure for correcting grain-size effect in heavy metal analysis of estuarine and sediments. *Environmental Technology Letters* 1, 518–527.
- Achterberg, E.P., Herzl, V.M.C., Braungardt, C.B., Millward, G.E., 2003. Metal behaviour in an estuary polluted by acid drainage: the role of particulate matter. *Environmental Pollution* 121, 283–292.
- Borrego, J., 1992. Sedimentología del estuario del río Odiel (Huelva, S.O. España). PhD Thesis, University of Sevilla, 296 pp.
- Borrego, J., Morales, J.A., Pendón, J.G., 1995. Holocene estuarine facies along the mesotidal coast of Huelva, south-western Spain. In: Fleming, W.F., Bartholoma, A. (Eds.), *Tidal Signatures in Modern and Ancient Sediments*. International Association of Sedimentologists, Special Publication 24, 151–170.
- Borrego, J., Ruiz, F., González-Regalado, M.L., Pendón, J.G., Morales, J.A., 1999. The Holocene transgression into the estuarine basin of the Odiel River Mouth (Cadiz Gulf, SW Spain): lithology and faunal assemblages. *Quaternary Science Reviews* 18, 769–788.
- Borrego, J., Morales, J.M., de la Torre, M.L., Grande, J.A., 2002. Geochemical characteristic of heavy metal pollution in surface sediments of the Tinto and Odiel river estuary (southwestern Spain). *Environmental Geology* 41, 785–796.
- Braungardt, C.B., Achterberg, E.P., Elbaz-Poulichet, F., Morley, N., 2003. Metal geochemistry in a mine-polluted estuarine system in Spain. *Applied Geochemistry* 18, 1757–1771.
- Carro, B., 2002. Sedimentación reciente en el estuario del Río Tinto. MsC Trabajo de Investigación, University of Huelva.
- Carro, B., López-González, N., Borrego, J., Morales, J.A., 2003. Identificación de los procesos de sedimentación en el estuario del río Tinto (SO. de España). *Thalassas* 19 (2b),

- 143–144.
- Chester, R., 2000. *Marine Geochemistry*. Cambridge University Press, Cambridge, 506 pp.
- Dalrymple, R.W., Zaitlin, B.A., Boyd, R., 1992. Estuarine facies models: conceptual basis and stratigraphical implications. *Journal of Sedimentary Petrology* 62, 1130–1146.
- Davis Jr., R.A., Welty, A.T., Borrego, J., Morales, J.A., Pendón, J.G., Ryan, J.G., 2000. Rio Tinto estuary (Spain): 5000 years of pollution. *Environmental Geology* 39, 1107–1116.
- Dyer, K.R., 1986. *Coastal and Estuarine Sediment Dynamic*. John Wiley & Sons, Chichester, 342 pp.
- Elbaz-Poulichet, F., Morley, N.H., Cruzado, A., Velasquez, Z., Achterberg, E.P., Braungardt, C.B., 1999. Trace metal and nutrient distribution in an extremely low pH (2.5) river-estuarine system, the Ría de Huelva (south-west Spain). *The Science of the Total Environment* 227, 73–83.
- Elbaz-Poulichet, F., Dupuy, C., Cruzado, A., Velasquez, Z., Achterberg, E.P., Braungardt, C.B., 2000. Influence of sorption processes by iron oxides and algae fixation on arsenic and phosphate cycle in an acidic estuary (Tinto River, Spain). *Water Research* 34, 3222–3230.
- Galán, E., Gómez-Ariza, J.L., González, I., Fernández-Caliani, J.C., Morales, E., Giraldes, I., 2003. Heavy metal partitioning in river sediments severely polluted by acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt. *Applied Geochemistry* 18, 409–421.
- Grande, J.A., Borrego, J., Morales, J.A., 2000. A study of heavy metal pollution in the Tinto-Odiel estuary in southwestern Spain using factor analysis. *Environmental Geology* 39, 1095–1101.
- Kaiser, H.F., 1985. The varimax criterion for analytic rotation in factor analysis. *Psychometrika* 23, 187–200.
- Kitts, H.T., Millawarsd, G.E., Ebdon, L., Morris, A.W., 1994. Arsenic biogeochemistry in the Humber estuary, UK. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 39, 157–172.
- Lanesky, D.E., Logan, B.W., Brown, R.G., Hine, A.C., 1979. A new approach to portable vibracoring underwater and on land. *Journal of Sedimentary Petrology* 39, 655–657.
- Leblanc, M., Morales, J.A., Borrego, J., Elbaz-Poulichet, E., 2000. 4,500-Years-old mining pollution in southwestern Spain: long-term implications for modern mining pollution. *Economic Geology* 95, 655–662.
- Loring, D.H., 1991. Normalization of heavy-metal data from estuarine and coastal sediments. *ICES Journal of Marine Science* 48, 101–115.
- Millward, G.E., 1995. Processes affecting trace element speciation in estuaries: a review. *Analyst* 120, 609–614.
- Morales, J.A., San Miguel, E.G., Borrego, J., 2003. Tasas de sedimentación reciente en la Ría de Huelva. *Geogaceta* 33, 15–18.
- Ridgway, J., Shimmield, G., 2002. Estuaries as repositories of historical contamination and their impact on shelf seas. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 55, 903–928.
- 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, south-western Spain. *Environmental Geology* 34, 270–278.
- Salomons, W., Förstner, U., 1984. *Metals in the Hydrocycle*. Springer-Verlag, New York, 349 pp.
- Siegel, F.R., 2002. *Environmental Geochemistry of Potentially Toxic Metals*. Springer-Verlag, Berlin, 218 pp.
- Sholkovitz, E., 1992. Chemical evolution of rare earths elements: fractionation between colloidal and solution phases of filtered river water. *Earth and Planetary Science Letters* 114, 77–84.
- Sholkovitz, E., Szymczak, R., 2000. The estuarine chemistry of rare earth elements: comparison of the Amazon, Fly, Sepik and Gulf of Papua systems. *Earth and Planetary Science Letters* 178, 299–309.
- Shumilin, E.N., Carriquiry, J.D., Camacho-Ibar, V.F., Sapozhnikov, D., Kalmykov, S., Sánchez, A., Aguiñiga-García, S., Sapozhnikov, Y.A., 2002. Spatial and vertical distributions of elements in sediments of the Colorado River delta and Upper Gulf of California. *Marine Chemistry* 79, 113–131.
- Stecko, J.R.P., Bendell-Young, L.I., 2000.

- Contrasting the geochemistry of suspended particulated matter and deposited sediments within and estuary. *Applied Geochemistry* 15, 753–775.
- Szefer, P., Glasby, G.P., Stuben, D., Kusak, A., Geldon, J., Berner, Z., Neumann, T., Warzocha, J., 1999. Distribution of selected heavy metals and rare earth elements in surficial sediments from the polish sector of the Vistula Lagoon. *Chemosphere* 39, 2785–2798.
- Van Geen, A., Adkins, J.F., Boyle, E.A., Nelson, C.H., Palanques, A., 1997. A 120 yr. record of widespread contamination from mining of the Iberian pyrite belt. *Geology* 25, 291–294.
- Webster, J.G., Swedlund, P.J., Webster, K.S., 1998. Trace metal adsorption onto an acid mine drainage iron (III) oxy hydroxyl sulphate. *Environmental Science and Technology* 32, 1361–1368.

CAPÍTULO VII

Geochemistry of rare-earth elements in Holocene sediments of an acidic estuary: Environmental markers (Tinto River Estuary, South-Western Spain)

J. Borrego, N. López-González, B. Carro, O. Lozano-Soria
Journal of Geochemical Exploration 86, 119–129 (2005)
(DOI: 10.1016/j.gexplo.2005.05.002)

GEOCHEMISTRY OF RARE-EARTH ELEMENTS IN HOLOCENE SEDIMENTS OF AN ACIDIC ESTUARY: ENVIRONMENTAL MARKERS (TINTO RIVER ESTUARY, SOUTH-WESTERN SPAIN)

José Borrego, Nieves López-González, Berta Carro, Olivia Lozano-Soria

Departamento de Geología, Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Huelva, Campus El Carmen, 21071 Huelva, Spain

Abstract

Concentration and fractionation patterns of rare earth elements (REE) have been studied in sediments from three cores collected in the Tinto River estuary. REE average concentration (104.4 ppm) and mean values for LREE/HREE ratios (6.3) are lower than observed in sediments from other rivers and estuaries. NASC (North American Shale Composite) normalized patterns are typically convex and subparallel, and show a clear depletion of LREE relative to MREE and HREE. These characteristics indicate that sediments were deposited in an environment affected by acid mixing processes. Vertical evolution of the fractionation patterns and $(La/Gd)_{NASC}$ and $(La/Yb)_{NASC}$ ratios in the three cores show an increasing of acid drainage influence in the estuary, caused by the displacement of acid mixing processes from the inner zones of the estuary to the outwards. Under these conditions (with pH ranging between 2.5 and 5), LREE remained in the dissolved phase, whereas HREE and, in a lesser extent, MREE were adsorbed onto particle surfaces.

Keywords: acidic estuary, REE, sediments, Tinto estuary.

1. Introduction

Estuaries are complex biogeochemical systems where the interaction of fluvial and marine contributions gives rise to multiple processes that control the geochemical and mineralogical features of deposited sediments. The geochemical study of trace and Rare Earth Elements (REE) in these sedimentary environments is useful for determining the nature of the biogeochemical processes, because some of these elements show a coherent and predictable behavior. In particular, REE show a great sensibility to pH changes, redox conditions and adsorption/desorption reactions. So, they may be used as markers of discharge provenance, weathering processes, changes

in environmental conditions in both the water and sediments of aquatic systems (Sholkovitz, 1992; Åström, 2001).

In the last years, several studies addressed to REE composition of water, suspended particulate matter (SPM), and sediments from rivers and estuaries (Sholkovitz, 1992; Zhu et al., 1997; Singh and Rajamani, 2001). Many of them show the behavior of these elements in a variety of environmental conditions and also explain the different REE fractionation patterns. Most of the studies have been carried out in estuarine systems affected by saline mixing processes, where uniform REE fractionation pattern, with an enrichment of Light REE (LREE) and a depletion of Heavy REE (HREE) relative to NASC (North

American Shale Composite), has been observed (Yang et al., 2002). In general, REE content in estuarine sediments is controlled by the river discharge composition and the water mixing conditions into the system. So, Sholkovitz and Szymczak (2000) observed that under low salinity conditions a preferential removal of dissolved LREE takes place, whereas under high salinity conditions, this process mainly affects to the HREE. Another important factor is pH changes: under acid conditions REE tend to remain dissolved, whereas under alkaline conditions they precipitate or are adsorbed onto clays and hydroxides (Johannesson and Zhou, 1999).

The Tinto river estuary is seriously affected by acid mine drainage (Achterberg et al., 2003) and this gives rise to a double mixing process: both saline and acid waters are mixed inside. So, a mixing process between acid water (fluvial) that shows extremely low pH values and high contents of dissolved metals, and neutral or slightly alkaline water (pH between 7 and 8.2) of marine origin, takes place. These peculiarities induce important changes in the chemical features of the water, suspended particulate matter and sediments (Elbaz-Poulichet et al., 1999; Grande et al., 2000; Borrego et al., 2002; Achterberg et al., 2003).

The aim of the present work is to describe the content, behavior and fractionation pattern of the REE in Holocene sediments of an estuarine system affected by acid mine drainage and with a high heavy metal concentration.

2. Regional setting

The Tinto River, together with the Odiel River, composes an estuarine system in the mouth known as Ria de Huelva (Fig. 1). This system is part of a group of estuaries that were originated from the last pulsation of the Flandrian transgression that reached

its transgressive maximum 6,500 years BP (Borrego et al., 1999). The Tinto river basin crosses the most southern units of the Hesperian Massif of the Iberian Peninsula, occupying a large part of the so-called "Central Domain" or "Iberian Pyrite Belt", which is the largest repository of volcanogenic massive sulfide deposits in the world. The Rio Tinto mining district contains more than 10^9 tons of massive pyrite ore. These deposits have abundant base metal sulfides (Zn, Cu, Pb) and associated trace metals (Cd, As, Tl, Sn, Hg, Ag and Au). Mining activity on these sulfide deposits began in the Copper Age (1200–1500 BC), then continued during Tartessian and Phoenician times, with the

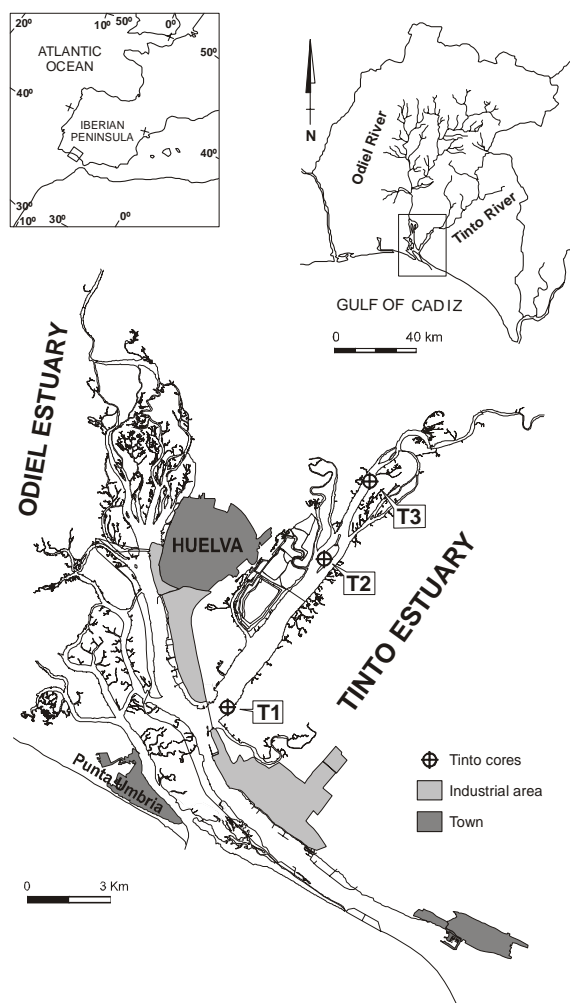


Fig. 1. Tinto Estuary local setting with indication of cores sites.

largest activity taking place through the Roman period. Mining started again in the last part of the nineteenth century and is still active at present (Leblanc et al., 2000).

This estuarine system is affected by a semidiurnal mesotidal regime, with a mean tidal range of 2.69 m, reaching 3.06 m during spring tides and 1.70 m during neap tides. The Tinto River contribution is characterized by a strong irregularity from year to year. Mean monthly discharge is 8.4 Hm³, whereas it may exceed 55 Hm³ in the most rainy months. Conversely, river contribution is very scarce (flows < 0.5 m³ s⁻¹) or practically null during the dry summer months (Carro, 2002).

The Tinto River water is characterized by pH values lower than 3. In the estuary, water shows important oscillations in its physico-chemical features, caused by the temporal variation of fluvial and marine water mixing volumes. In the estuarine sector with a strong fluvial influence (high estuary), pH values range between 2.3 and 4.5, although higher values (6.7) can be observed during extreme spring tidal cycles, where the volume of sea water reaching the estuary causes a high dilution rate of the fluvial acid discharge (Carro, 2002). In the rest of the estuarine zones, water shows pH values ranging between 2.5 and 7.8, varying considerably according to the volume of fluvial input and tide characteristics. However, except for periods of very low fluvial discharge (summer), the estuary water keeps low pH values (between 3 and 5) and important amounts of dissolved heavy metals (Elbaz-Poulichet et al., 1999; Grande et al., 2000).

The surficial sediments of the estuary are characterized by showing a high heavy metal and Fe concentrations (Cu between 1859 and 457 ppm, Zn between 1389 and 542 ppm, Pb between 1861 and 836 ppm, Fe₂O₃ between 19.45% and 9%), derived from river discharge and industrial dumping (Borrego

et al., 2002). The effects of the most recent mining activity can be observed in the sedimentary record from between 200 and 130 years (Van Geen et al., 1997; Ruiz et al., 1998; Davis et al., 2000). However the first episodes of heavy metal contamination have been observed in older sedimentary levels (2,530 years BC from Leblanc et al., 2000) and were caused by the mining activity carried out at the Tinto River area in Pre-Roman times (Davis et al., 2000).

3. Sampling and analytical methodology

Three sediment cores were collected in the estuary (Fig. 1) using a vibracorer (Lanesky et al., 1979). The cores were logged, photographed and then sub-sampled each 40 cm interval, for sedimentological and geochemical analysis. The mud fraction was obtained by sieve of 0.63 μm. The samples were stored in polyethylene bags and kept frozen until chemical analysis. The wet samples were air-dried at room temperature and sieved (2 mm) to remove large particles.

The samples for the chemical analysis were powdered in an agate mortar. Then, 0.2 g of powdered sediments were digested with 4 ml HNO₃ and 1 ml HClO₄ for 24 h in a tightly closed Teflon vessel on a hot plate at less than 150 °C. Afterwards, the solution was evaporated to dryness, and extracted with 10 ml 1% HNO₃. REE were measured by inductively couple plasma-mass spectrometry (ICP-MS) in the Research Central Services of the University of Huelva. Tuning and checking of ICP-MS calibration was performed with an internal solution of 10 ppb of Li⁷, Y⁸⁹ and Tl²⁰⁵, obtaining a RSD lower than 5%. For the external calibration a multi-elemental standard was used (Merck VI for ICP-MS). The accuracy of the method was assessed by replicate analyses of REE in the certified reference material BCR-667 (European

Commission, Joint Research Centre). The results are shown in Table 1.

Table 1

Determination of REE in the certified reference material BCR-667 (n=2).

REE concentration in ppm		
	Certified value	Measured value
Ce	56.7 ± 2.4	59.05 ± 1.16
Dy	4.01 ± 0.13	3.74 ± 0.04
Er	2.35 ± 0.15	2.10 ± 0.05
Eu	1.00 ± 0.05	1.01 ± 0.01
Gd	4.41 ± 0.11	4.41 ± 0.09
Ho	0.796 ± 0.050	0.757 ± 0.005
La	27.8 ± 0.9	28.3 ± 0.6
Lu	0.325 ± 0.020	0.293 ± 0.006
Nd	25.0 ± 1.3	24.8 ± 0.6
Pr	6.14 ± 0.50	6.32 ± 0.14
Sm	4.66 ± 0.19	4.83 ± 0.11
Tb	0.682 ± 0.016	0.655 ± 0.012
Tm	0.326 ± 0.024	0.306 ± 0.006
Yb	2.20 ± 0.89	1.85 ± 0.02

4. Results and discussion

4.1. Facies

Analyses of the three core logs provide information that can be synthesized in two distinct lithofacies (Fig. 2): mud (M) and shell gravel (SG). Each lithofacies is described below along with an interpretation of the environmental conditions under which it was accumulated.

4.1.1. Mud (M)

The mud facies has two distinct subfacies that are dominated by mud-sized sediment particles. They may be up to 20% sand locally, in some cases homogenized with the mud and, in others, as discrete thin layers < 1 cm thick (Fig. 2). Bivalves are the most abundant shell material, with *Cerastoderma edule* being the main taxon. Also common are *Chamelea gallina* and *Ruditapes decussata*. Oysters (*Crassostrea angulata*) may also be scattered through this facies.

One subfacies consists of massive mud (Mm) and is characterized by abundant

bioturbation, small amounts of scattered fine sand, shells and shell fragments. Sometimes, thin layers of shell material may be present. The other subfacies are well laminated mud (Ml) with some intercalations of fine sand and sand sized shell debris.

Both subfacies correspond to estuarine accumulations from tidal processes. It is likely that both were originally deposited as tidal bedding such as is shown in the laminated subfacies (Ml), although this can be destroyed by bioturbation in the massive subfacies (Mm).

4.1.2. Shell Gravel (SG)

This facies is characterized by a grain-supported fabric of gravel-size bivalve shells (Fig. 2). Two subfacies are present depending on the main shell taxon. One is dominated by oysters (SGo) and the other by clams (SGc) as *C. edule*. The oyster subfacies may also have clams incorporated inside. Mud is present within the large pore spaces of the shell framework, especially in the oyster-dominated subfacies. This subfacies is up to 1 m thick whereas the clam subfacies is typically only a few centimeters thick.

Each subfacies represents a distinct and different depositional environment. The oyster-dominated subfacies corresponds to oyster bar accumulations, developed in the estuary under more open marine conditions and in a previous state to the present pollution situation. The clam subfacies is typically placed within the mud lithofacies and represents lag deposits in small to modest sized channels.

4.2. REE contents and NASC-normalized patterns

REE concentrations and mud content (< 0.63 µm) of the analyzed samples are shown in Table 2. Table 3 shows the sums of Total

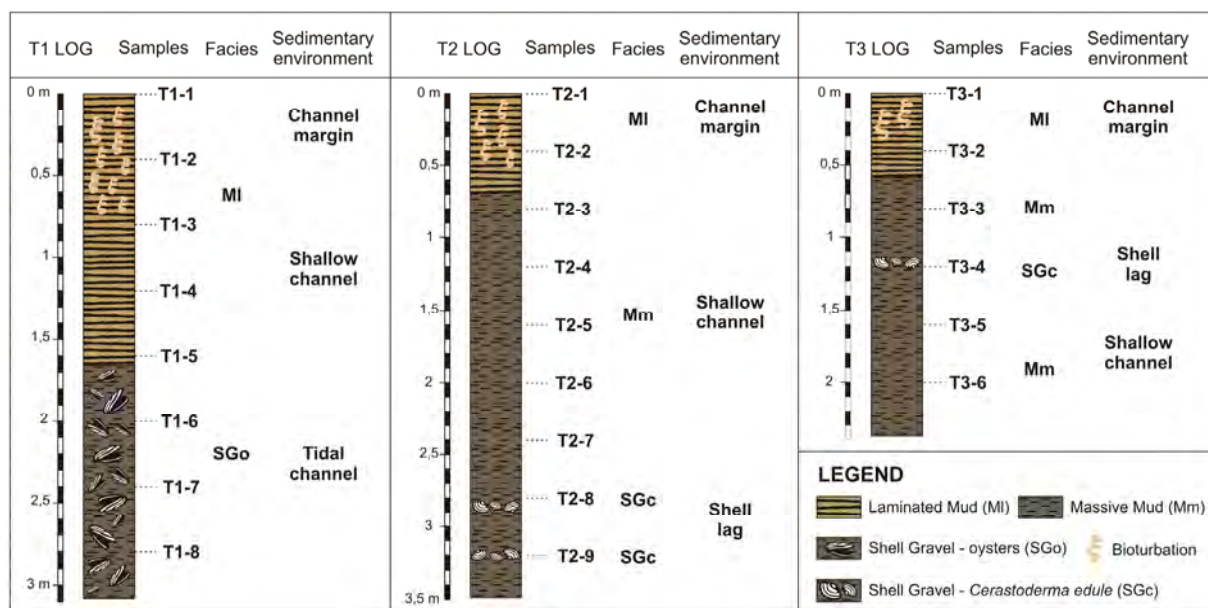


Fig. 2. Lithostratigraphic sequence corresponding to the studied cores.

REE concentrations (Σ REE), Light REE (LREE: La to Eu), Heavy REE (HREE: Gd to Lu), the normalized concentration ratios of $(La/Gd)_{NASC}$ and $(La/Yb)_{NASC}$ of the analyzed samples and sediments from other fluvial and estuarine systems in the world. In order to prevent complication in the variation of REE absolute concentrations due to natural abundance, they are normalized with REE values of NASC (North American Shale Composite). This normalization has currently been used in the field of marine geochemistry (Taylor and McLennan, 1985).

The lowest Σ REE concentrations have been observed in core T1 samples (Table 3), with a mean value of 72.7 ppm, while samples of cores T2 and T3 show values of 115.5 ppm and 124.6, respectively. In the same way, core T1 shows LREE and HREE concentrations lower than observed in cores T2 and T3 (Table 3). These values are, respectively, 62 ppm against to 100.6 and 108 ppm for LREE, and 10.6 ppm against to 14.9 and 16.7 ppm for HREE. If we compare these concentrations with values obtained by other authors in sediments from estuaries and fluvial systems (Yang et al., 2002; Kramer et al., 2002), it can be observed

that Σ REE mean contents in the studied samples are remarkably lower (Table 3). Moreover, LREE/HREE ratios of cores T1, T2 and T3 (5.8, 6.7 and 6.5, respectively) are also lower than observed in other natural systems (ranging between 8 and 9.2). These values contrast with the REE contents observed in the dissolved phase of the estuarine water, which are 10^3 higher than in rivers unaffected by AMD (acid mine drainage). This can be explained by the fact that in the mixing zone of the Tinto and Odiel river estuary the removal of REE from the water to the suspended particulate matter, which is originated by salt-induced flocculation, does not occur like in normal estuaries. This relates to the low pH values, which prevents particles to adsorb REE (Elbaz-Poulichet and Dupuy, 1999).

Plots of NASC-normalized REE data in the three cores (Fig. 3A, B and C) show a convex subparallel pattern with a slight depletion in REE contents relative to NASC. Most samples display MREE and HREE enrichments relative to LREE. These same features have been observed in the fractionation pattern (Fig. 3D) of the estuarine SPM (Elbaz-Poulichez et al., 1999).

Table 2

Rare earth elements concentrations (in ppm) in sediments from the studied cores.

Sample	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Mud	Depth
T1-1	13.30	27.60	3.30	12.50	2.70	0.70	2.70	0.50	2.40	0.60	1.50	0.30	1.50	0.30	76.2	0.0
T1-2	10.40	19.50	2.70	10.60	2.50	0.70	2.50	0.50	2.40	0.60	1.50	0.30	1.60	0.30	86.5	0.4
T1-3	15.60	28.50	4.10	15.70	3.50	0.90	3.40	0.60	3.20	0.70	2.00	0.40	1.90	0.40	85.6	0.8
T1-4	10.20	23.20	2.90	11.00	2.60	0.70	2.50	0.50	2.50	0.60	1.50	0.30	1.60	0.40	88.7	1.2
T1-5	17.30	33.80	4.80	18.50	4.30	1.10	4.20	0.80	3.90	0.90	2.40	0.50	2.40	0.50	83.9	1.6
T1-6	15.10	31.70	3.70	14.20	2.90	0.70	2.70	0.40	2.30	0.50	1.40	0.20	1.30	0.20	50.9	2.0
T1-7	11.70	24.00	2.90	11.00	2.30	0.50	2.10	0.40	1.90	0.40	1.10	0.20	1.00	0.20	51.2	2.4
T1-8	19.20	28.20	3.90	15.00	3.30	0.80	3.20	0.50	2.90	0.60	1.70	0.30	1.70	0.30	69.3	2.8
T2-1	22.50	43.80	5.50	21.00	4.50	1.00	4.20	0.70	4.10	0.80	2.30	0.40	2.10	0.40	88.8	0.0
T2-2	22.60	39.20	5.40	20.70	4.20	1.00	4.00	0.70	3.50	0.80	2.00	0.40	1.90	0.40	99.0	0.4
T2-3	25.90	45.40	6.50	24.60	5.20	1.20	4.70	0.80	4.10	0.90	2.40	0.50	2.30	0.50	92.3	0.8
T2-4	27.10	45.50	6.40	24.10	5.00	1.10	4.50	0.70	3.90	0.80	2.30	0.40	2.20	0.40	80.3	1.2
T2-5	18.80	33.30	4.80	18.50	3.90	0.90	3.60	0.60	3.20	0.70	1.90	0.40	1.90	0.40	72.5	1.6
T2-6	24.60	45.60	6.10	23.30	4.90	1.10	4.30	0.70	3.70	0.80	2.20	0.40	2.30	0.40	84.8	2.0
T2-7	25.60	51.90	6.50	25.20	5.30	1.20	4.90	0.80	4.30	0.90	2.60	0.50	2.50	0.50	80.5	2.4
T2-8	23.90	41.20	5.50	21.60	4.60	1.10	4.20	0.70	3.80	0.80	2.40	0.40	2.30	0.40	77.8	2.8
T2-9	22.90	40.60	5.60	21.50	4.60	1.10	4.20	0.70	3.80	0.80	2.30	0.40	2.30	0.40	98.4	3.2
T3-1	21.10	43.10	5.10	19.90	4.20	1.00	4.00	0.70	3.60	0.80	2.10	0.40	1.90	0.30	81.0	0.0
T3-2	24.80	51.10	6.10	23.00	4.90	1.20	4.60	0.80	4.10	0.90	2.40	0.50	2.20	0.50	99.4	0.4
T3-3	23.90	45.90	5.90	22.90	4.80	1.10	4.60	0.80	4.10	0.90	2.50	0.40	2.30	0.40	80.5	0.8
T3-4	30.80	60.70	7.60	28.90	5.90	1.30	5.70	0.90	5.00	1.10	2.90	0.50	2.70	0.50	98.6	1.2
T3-5	20.70	39.80	5.00	19.70	4.50	1.10	4.50	0.80	4.30	0.90	2.60	0.50	2.40	0.40	93.0	1.6
T3-6	23.50	51.80	6.10	23.70	5.30	1.30	5.00	0.90	4.70	1.10	2.90	0.50	2.80	0.50	94.8	2.0

In contrast with these core sediments, NASC-normalized REE patterns observed in sediments from other fluvial systems and estuaries only affected by saline mixing processes (Fig. 3E), show a LREE enrichment relative to MREE and HREE (Zhu et al., 1997; Singh and Rajamani, 2001; Yang et al., 2002; Kramer et al., 2002).

In low pH (< 3) aquatic environments, LREE tend to occur as dissolved species, while HREE and, to a lesser extent, MREE are preferentially adsorbed onto particle surfaces. This fact is generally explained through the preference scavenging of Fe-oxhydroxides over HREE (Åström, 2001). On the contrary, in aquatic environments not affected by acid contributions (pH > 6), LREE are preferentially adsorbed onto particles, while HREE preferentially remain in solution (Sholkovitz, 1992), although it cannot be excluded the possibility that they are due to changes in clay mineralogy and/or changes in other mineral phases and the organic matter content. This is rather coherent with the patterns observed in the SPM and the sediments of the three studied cores.

4.3. Vertical evolution of the $(La/Gd)_{NASC}$ and $(La/Yb)_{NASC}$ ratios in the cores

Based on vertical evolution of the $(La/Gd)_{NASC}$ and $(La/Yb)_{NASC}$ ratios in the core T1 (Fig. 4A) it can be noticed how, in both cases, the upper samples (T1-1 to 5) show a remarkable decline in their ratio. This is because of the LREE decreased and the HREE increased concentrations in the upper samples of this core (Fig. 4B). If we compare the $(La/Gd)_{NASC}$ and $(La/Yb)_{NASC}$ ratios in the SPM from the Tinto estuary (Elbaz-Poulichet and Dupuy, 1999) with pH values and Cl concentration in the water (Fig. 5), it can be observed that lower ratios exist in the low pH (between 2.5 and 3) and high Cl (between 14 and 17 g l⁻¹) areas. Under these conditions SPM shows a clear LREE depletion relative to MREE and HREE. When salinity (Cl concentration < 14 g l⁻¹) and pH (< 2.5) decrease, then $(La/Gd)_{NASC}$ and $(La/Yb)_{NASC}$ ratios increase, showing a LREE enrichment relative to MREE and, especially, relative to HREE. Probably, the same effect may occurs in the case of an increase of pH (> 3) and Cl

Table 3

Mean concentrations of Total Rare Earth Elements (PREE), Light REE (LREE: La to Eu), Heavy REE (HREE: Gd to Lu) and normalized concentration ratios of $(La/Gd)_{NASC}$ and $(La/Yb)_{NASC}$ in the study cores and other world rivers and estuarine sediments (^a Yang et al., 2002; ^b Kramer et al., 2002).

Samples	Σ REE	LREE	HREE	L/HREE	$(La/Gd)_{NASC}$	$(La/Yb)_{NASC}$
T1-1	69.9	60.1	9.8	6.13	0.80	0.86
T1-2	56.1	46.4	9.7	4.78	0.68	0.63
T1-3	80.9	68.3	12.6	5.42	0.75	0.80
T1-4	60.5	50.6	9.9	5.11	0.66	0.62
T1-5	95.4	79.8	15.6	5.12	0.67	0.70
T1-6	77.3	68.3	9	7.59	0.91	1.13
T1-7	59.7	52.4	7.3	7.18	0.91	1.13
T1-8	81.6	70.4	11.2	6.29	0.98	1.09
Mean T1	72.7	62	10.6	5.83	0.79	0.84
T2-1	113.3	98.3	15	6.55	0.87	1.04
T2-2	106.8	93.1	13.7	6.80	0.92	1.15
T2-3	125.0	108.8	16.2	6.72	0.90	1.09
T2-4	124.4	109.2	15.2	7.18	0.98	1.19
T2-5	92.9	80.2	12.7	6.31	0.85	0.96
T2-6	120.4	105.6	14.8	7.14	0.93	1.04
T2-7	132.7	115.7	17.0	6.81	0.85	0.99
T2-8	112.9	97.9	15.0	6.53	0.92	1.01
T2-9	111.2	96.3	14.9	6.46	0.89	0.96
Mean T2	115.5	100.6	14.9	6.73	0.90	1.05
T3-1	108.2	94.4	13.8	6.84	0.82	1.44
T3-2	127.1	111.1	16.0	6.94	0.80	1.44
T3-3	120.5	104.5	16.0	6.53	0.84	1.43
T3-4	154.5	135.2	19.3	7.01	0.92	1.50
T3-5	107.2	90.8	16.4	5.54	0.66	1.20
T3-6	130.1	111.7	18.4	6.07	0.70	1.29
Mean T3	124.6	108	16.7	6.5	0.8	1.4
Changjiang ^a	186.6	168.3	18.3	9.19	1.07	1.54
Huanghe ^a	148.1	132.9	15.2	8.72	1.02	1.39
Po ^b	136.4	121.3	15.1	8.03	1.02	1.22

concentration ($> 14 \text{ g l}^{-1}$), but there are only a few data to support this statement.

In core T1, located in the outer zone of the estuary (Fig. 1), the facies analysis shows a clear environmental change (Fig. 2). The core bottom, represented by SGo facies (samples T1-8 to 6), reflects to an open estuarine sedimentation setting with an evident dominance of marine–tidal conditions and scarce or minor fluvial influence. This situation is replaced by a shallow estuarine environment represented by M1 facies (samples T1-5 to 1) that match with the sedimentation in a shallow tidal channel and/or active tidal channel margin environments. This change is due to the

progressive infilling of the estuary under conditions of high sediment availability and stable sea level (Borrego et al., 1999). This situation corresponds to the current state of the central and lower sectors of the Tinto estuary (Carro, 2002; Carro et al., 2003). As a consequence, a decreasing of the tidal prism and an increasing of the fluvial influence occur, which are reflected in an advance of saline and acid mixing processes towards the outer zone of the Tinto estuary.

This evolution is coherent with the change in REE fractionation patterns (Fig. 3A) and $(La/Gd)_{NASC}$ and $(La/Yb)_{NASC}$ ratios (Table 3, Fig. 4A) observed among SGo and M1 facies. They show an increase of the acid

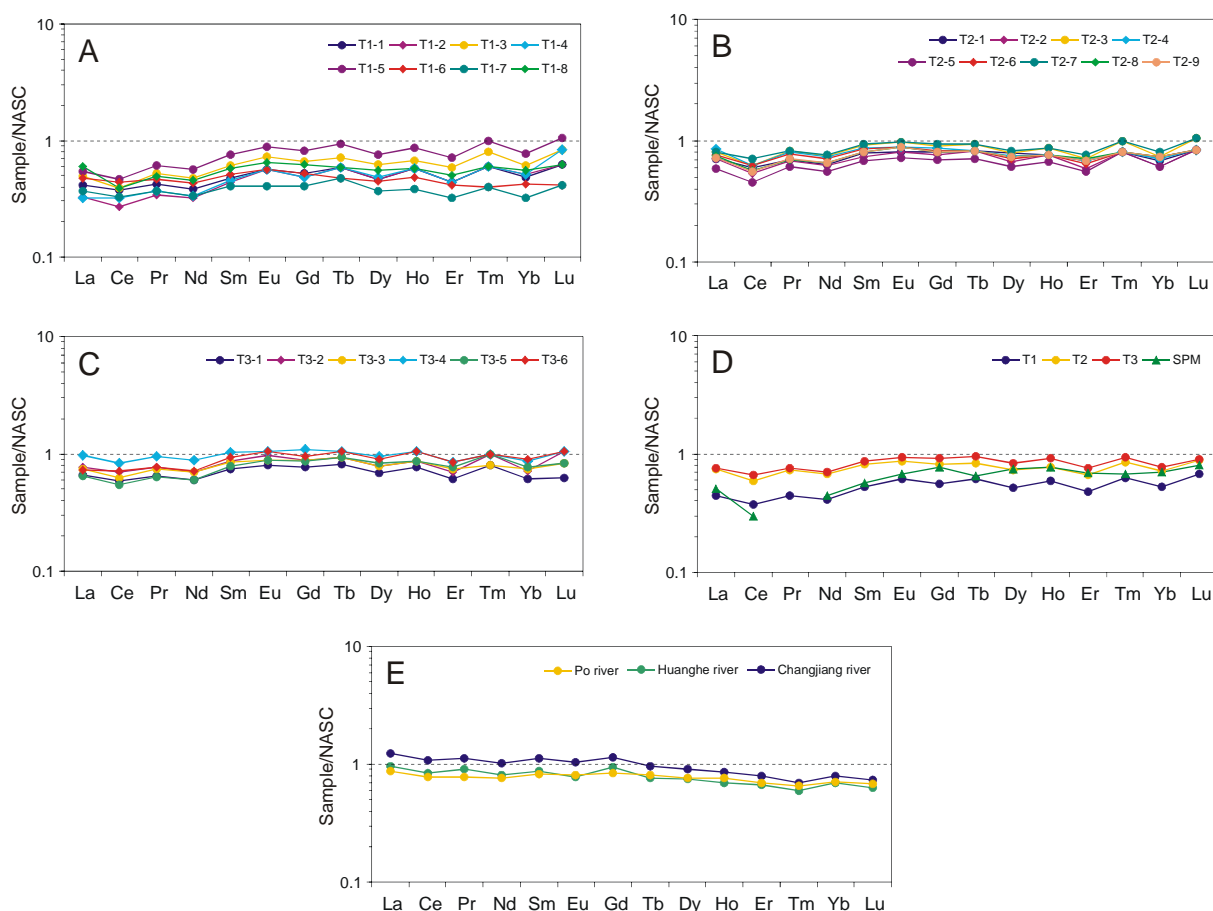


Fig. 3. NASC-Normalized REE patterns of: A. T1 samples, B. T2 samples, C. T3 samples, D. Comparisons between cores and suspended particulate matter (SPM) of the Tinto estuary, E. Comparisons between cores and other world rivers and estuarine sediments (Yang et al., 2002; Kramer et al., 2002).

mixing influence, with an evident depletion of LREE in MI samples compared to SGo samples. In the estuary outer zone, where core T1 was located, chlorinity (Cl) ranges between 20 to 12 g l⁻¹ and pH between 7.5 to 4 (Fig. 5). These important oscillations are caused by the fluvial input variations (of seasonal cyclicity) and the seawater volumes introduced by the tide (tidal prism). These data are similar to those observed by other authors in this sector of the estuary (Grande et al., 2000; Elbaz-Poulichet et al., 2000).

In core T2 the vertical evolution of (La/Gd)_{NASC} ratio undergoes no significant variations (Fig. 4C), while the (La/Yb)_{NASC} ratio increases slightly in the shallowest samples (T2-1 to 4), showing an opposite pattern to core T1. In the case of

LREE/HREE ratio (Fig. 4D) no significant variation is observed along the entire core. The analysis of the core facies does not show relevant environmental changes. Dominant sediments correspond to facies M, except for two centimetric layers of SGo facies placed in the core bottom (Fig. 2). The depositional environment of this core matches with a low energy tidal channel, typical of inner estuarine zones, that evolves towards a shallower environment similar to a tidal channel margin, widely developed in the central zone of the Tinto estuary (Carro, 2002; Carro et al., 2003) and located above the mean low tide level. River influence in this sedimentary environment is always perceptible, mainly in low tide semicycles, so it is affected by saline and acid mixing processes.

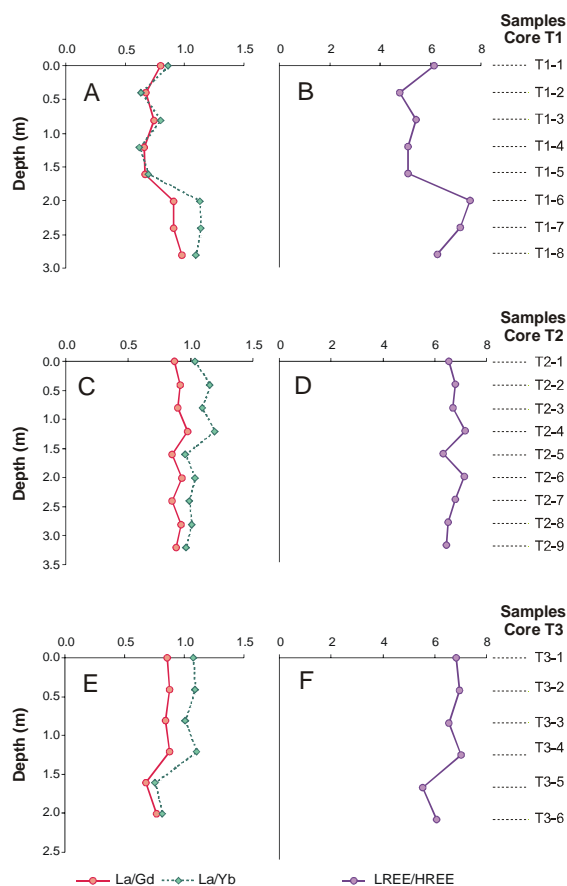


Fig. 4. Vertical profiles of the $(La/Gd)_{NASC}$, $(La/Yb)_{NASC}$ and LREE/HREE ratios in cores T1 (A and B, respectively), T2 (C and D, respectively) and T3 (E and F, respectively).

These environmental features are reflected in the REE fractionation pattern and $(La/Gd)_{NASC}$ and $(La/Yb)_{NASC}$ ratios of the core samples. Under mean chlorinity conditions (between 10 to 14 $g\ l^{-1}$ Cl concentration) and low pH (2.5), SPM shows a $(La/Gd)_{NASC}$ ratio that is held slightly below 1, while the $(La/Yb)_{NASC}$ ratio would range around 1 (Fig. 5). These ratios in more surficial core samples (T2-4 to 1, Fig. 4C) display a great influence of saline mixing processes. This could be deduced because of the values are similar to those observed in this estuarine zone at present, where chlorinity varies between 8 to 16 $g\ l^{-1}$ (Elbaz-Poulichet and Dupuy, 1999; Grande et al., 2000). This is rather coherent with a progressive sedimentary infilling and a

decreasing of the tidal prism, where volumes of river water input increase with respect to tidal seawater. It must be taken into account that core T2 was located 6 km upstream from core T1 (Fig. 1), and therefore, its sediments have been more affected by river discharge. In the water of this estuarine sector, the Cl concentration ranges from 19 to 8 $g\ l^{-1}$ and pH from 3 to 5 (Carro, 2002).

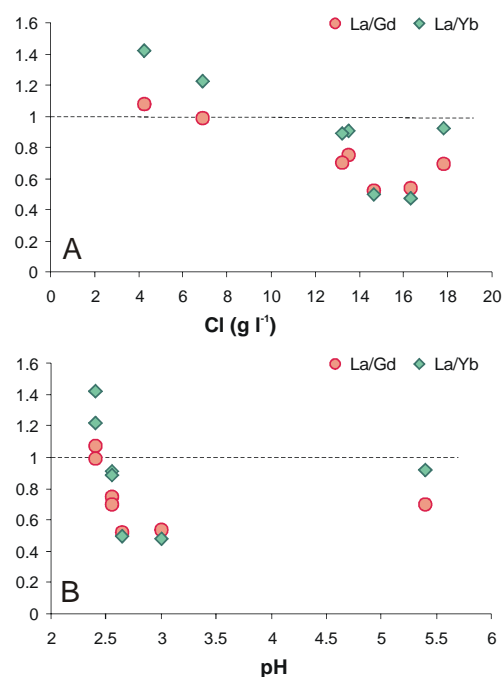


Fig. 5. Plots of suspended particulate matter in the Tinto estuary, A. $(La/Gd)_{NASC}$ and $(La/Yb)_{NASC}$ vs. Cl concentration, B. $(La/Gd)_{NASC}$ and $(La/Yb)_{NASC}$ vs. pH.

In the sediments of the core T3 the vertical tendency of $(La/Gd)_{NASC}$ and $(La/Yb)_{NASC}$ ratios (Fig. 4E) is similar to observed in core T2 and different to core T1. The lowest values for these rates are observed in the two bottom samples (T3-6 and T3-5), while the most surficial samples showed the highest values. The same trend is detected in the vertical evolution of LREE/HREE ratio (Fig. 4F) in the core T3, which has higher values in the shallowest samples due to a clear depletion of MREE and HREE relative to LREE.

The sedimentary features of core T3, in a good agreement with those preserved in cores T1 and T2, show a shallowing trend evolving from a shallow tidal channel to a channel margin environment, above the mean low tide level. This increasing in the river input influence is also reflected by a decreasing in the pH and chlorinity values under mixing conditions, which would explain the depletion of MREE and HREE relative to LREE. This core was located at the limit between the estuary central zone and the fluvial sector (Carro et al., 2003), 11 km upstream from core T1 (Fig. 1). Consequently, the sediments of the core T3 have always been more affected by fluvial discharge than the other two ones. Mean water chlorinity in this sector ranges from 8 to 17 g l⁻¹ and pH from 5 to 2.5 (Carro, 2002).

5. Conclusions

REE concentration in sediments from three cores of the Tinto river estuary are lower than observed in sediments from other rivers and estuarine systems not affected by acid mixing processes. Also, the low LREE/HREE ratios are related to a depletion in LREE relative to MREE and HREE concentration. Similarly, NASC-normalized patterns for all samples show a clear depletion in the total REE concentration and a convex subparallel shape. These features are typical of environments affected by acid mixing processes which, in the case of the Tinto River, have their source in the acid mine drainage reaching the estuary through the river water input.

Vertical evolution of the fractionation patterns and the (La/Gd)_{NASC} and (La/Yb)_{NASC} ratios in the three core sediments prove that this system has been affected, throughout the centuries, by acid mixing processes whose effects have been emphasized with time. The sedimentary features show a progressive change in the

environmental conditions of the system, caused by a continuous infilling process. This has linked to a decreasing of the tidal prism and, therefore, a reduction of the seawater volume involved in the mixing processes placed in the inner estuary. This gives rise to the displacement of both the saline and acid mixing zones from the inner sectors (fluvial and high central estuary) towards the outer estuarine sectors (low central estuary).

Acknowledgements

Financial support in this research by DGCICYT project PB93-1205, R & D National Plan project REN2002-03979 and Andalusia Regional Government (PAI), group RNM-276 are very much thanked. We highly acknowledge the support and permission of Autoridad Portuaria de Huelva (Local Harbour Authorities) to carry on the field surveys.

References

- Achterberg, E.P., Herzl, V.M.C., Braungardt, C.B., Millward, G.E., 2003. Metal behaviour in an estuary polluted by acid drainage: the role of particulate matter. *Environmental Pollution* 121, 283–292.
- Åström, M., 2001. Abundance and fractionation patterns of Rare Earth Elements in streams affected by acid sulphate soils. *Chemical Geology* 175, 249–258.
- Borrego, J., Ruiz, F., González-Regalado, M.L., Pendón, J.G., Morales, J.A., 1999. The Holocene transgression into the estuarine basin of the Odiel River Mouth (Cadiz Gulf, SW Spain): lithology and faunal assemblages. *Quaternary Science Reviews* 18, 769–788.
- Borrego, J., Morales, J.M., de la Torre, M.L., Grande, J.A., 2002. Geochemical characteristic of heavy metal pollution in surface sediments of the Tinto and Odiel river estuary (southwestern Spain). *Environmental Geology* 41, 785–796.
- Carro, B., 2002. Sedimentación reciente en el

- estuario del Río Tinto. Msc. Huelva University, p 137.
- Carro, B., López-González, N., Borrego, J., Morales, J.A., 2003. Identificación de los procesos de sedimentación en el estuario del río Tinto (SO. de España). *Thalassas* 19 (2b), 143–144.
- Davis Jr., R.A., Welty, A.T., Borrego, J., Morales, J.A., Pendón, J.G., Ryan, J.G., 2000. Rio Tinto estuary (Spain): 5000 years of pollution. *Environmental Geology* 39, 1107–1116.
- Elbaz-Poulichet, F., Dupuy, C., 1999. Behaviour of rare earth elements at the freshwater-seawater interface of two acid mine rivers: the Tinto and Odiel (Andalucia, Spain). *Applied Geochemistry* 14, 1063–1072.
- Elbaz-Poulichet, F., Morley, N.H., Cruzado, A., Velasquez, Z., Achterberg, E.P., Braungardt, C.B., 1999. Trace metal and nutrient distribution in an extremely low Ph (2.5) river-estuarine system, the Ría de Huelva (south-west Spain). *Science of the Total Environment* 227, 73–83.
- Elbaz-Poulichet, F., Dupuy, C., Cruzado, A., Velasquez, Z., Achterberg, E.P., Braungardt, C.B., 2000. Influence of sorption processes by iron oxides and algae fixation on arsenic and phosphate cycle in an acidic estuary (Tinto River, Spain). *Water Research* 34, 3222–3230.
- Grande, J.A., Borrego, J., Morales, J.A., 2000. A study of heavy metal pollution in the Tinto-Odiel estuary in southwestern Spain using factor analysis. *Environmental Geology* 39, 1095–1101.
- Johannesson, K.H., Zhou, X., 1999. Origin of middle rare earth elements enrichments in acid waters of a Canadian High Arctic lake. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61, 153–165.
- Kramer, K.J.M., Groenewoud, H., Dorten, W., Kramer, G.N., Muntaun, H., Quevauvillert, Ph., 2002. Certified reference materials for the quality control of rare earth elements determinations in the environment. *Trends in Analytical Chemistry* 21, 762–773.
- Lanesky, D.E., Logan, B.W., Brown, R.G., Hine, A.C., 1979. A new approach to portable vibracoring underwater and on land. *Journal of Sedimentary Petrology* 39, 655–657.
- Leblanc, M., Morales, J.A., Borrego, J., Elbaz-Poulichet, E., 2000. 4,500-years-old mining pollution in southwestern Spain: long-term implications for modern mining pollution. *Economic Geology* 95, 655–662.
- 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, south-western Spain. *Environmental Geology* 34, 270–278.
- Sholkovitz, E., 1992. Chemical evolution of Rare Earth Elements: fractionation between colloidal and solution phases of filtered river water. *Earth and Planetary Science Letters* 114, 77–84.
- Sholkovitz, E., Szymczak, R., 2000. The estuarine chemistry of rare earth elements: comparison of the Amazon, Fly, Sepik and Gulf of Papua systems. *Earth and Planetary Science Letters* 178, 299–309.
- Singh, P., Rajamani, V., 2001. Geochemistry of the floodplain sediments of the Kaveri river, Southern India. *Journal of Sedimentary Research* 71, 50–60.
- Taylor, S.R., McLennan, S.M., 1985. *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*. Blackwell, p. 307.
- Van Geen, A., Adkins, J.F., Boyle, E.A., Nelson, C.H., Palanques, A., 1997. A 120 yr. record of widespread contamination from mining of the Iberian pyrite belt. *Geology* 25, 291–294.
- Yang, S.Y., Jung, H.S., Choi, M.S., Li, C.X., 2002. The rare earth element compositions of the Changjiang (Yangtze) and Huanghe (Yellow) river sediments. *Earth and Planetary Science Letters* 201, 407–419.
- Zhu, W., Kennedy, M., de Leer, E.W.B., Zhou, H., Alaerts, G.J.F.R., 1997. Distribution and modelling of rare earth elements in Chinese river sediments. *Science of the Total Environment* 204, 233–243.

CAPÍTULO VIII

Geochemical variations in estuarine sediments: Provenance and environmental changes (Southern Spain)

N. López-González, J. Borrego, F. Ruiz, B. Carro, O. Lozano-Soria, M. Abad
Estuarine, Coastal and Shelf Science 67, 313-320 (2006)
(DOI: 10.1016/j.ecss.2005.11.028)

GEOCHEMICAL VARIATIONS IN ESTUARINE SEDIMENTS: PROVENANCE AND ENVIRONMENTAL CHANGES (SOUTHERN SPAIN)

Nieves López-González¹, José Borrego¹, Francisco Ruiz², Berta Carro¹,
Olivia Lozano-Soria¹, Manuel Abad²

¹ *Departamento de Geología, Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Huelva, Campus El Carmen, 21071 Huelva, Spain*

² *Departamento de Geodinámica y Paleontología, Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Huelva, Campus El Carmen, 21071 Huelva, Spain*

Abstract

The geochemical features of the sedimentary infilling in the central basin of the Odiel River estuary have allowed determining the sediment provenance and the environmental conditions during the last 10,000 years. Thus, sediment provenance can be divided into three stages: (1) 9060–6500 years BP: the estuarine valley materials became the main sediment source because of intense erosion and sedimentation under transgressive conditions; (2) 6500–3200 years BP: the stabilization of the sea level and the current dynamic conditions involved an erosion of the Neogene and Quaternary formations that acted as sediment sources. At approximately 5705 cal. year BP, a high-energy marine event took place, suggesting that a tsunami could have affected this area; (3) 3200 years BP to present: the high sedimentation rate of the previous stage and the partial closure of the estuary, let the acid fluvial inputs from the Tinto and Odiel rivers to reach the estuary and to become the present main source of sediments.

Keywords: geochemistry, sediment provenance, environmental changes, Odiel estuary.

1. Introduction

The chemical composition of recent sediment deposits depends on geological, biological, and climatic factors affecting the weathering of both source rocks and soils (Nesbitt and Young, 1996). Numerous investigations focused on sedimentary rocks have shown the importance of knowledge of the sediment chemistry for determining these rocks origin (Fralick and Kronberg, 1997; Singh and Rajamani, 2001), but only in recent studies the geochemical composition of sediments have been used in relation to paleogeographic reconstructions and stratigraphical sequence analysis of modern

sedimentary environments (Condie et al., 1992; Fralick and Kronberg, 1997; Singh and Rajamani, 2001). Sediment geochemistry can also be very useful as tracers of environmental changes induced by natural and anthropogenic causes (Leblanc et al., 2000; Borrego et al., 2004; Garcia et al., 2004).

In most cases, concentrations of major elements are used to classify rocks and sediments (Herron, 1988) and to build up variation charts between elements and compounds. In the latter case, it is common to examine the relationships between different elements and the geochemical processes that influence their distribution (Rollinson, 1993; Vital et al., 1999), with

special attention focused on the weathering processes that affect the source rock of sediments or the tectonic environment where the source rock was formed (Cox and Lowe, 1995).

The Odiel estuary (southwest of Spain) is a coastal environment known worldwide. It is highly polluted and the causes of pollution are: (1) the large amounts of suspended and dissolved trace elements that arise the acid drainage of the Iberian Pyrite Belt, the biggest sulfide ore mining area in Europe, and (2) the presence of an industrial complex in the central basin of the estuary, including chemical and basic factories, petroleum refineries and a paper mill (Grande et al., 2000; Leblanc et al., 2000; Borrego et al., 2002).

The objective of this paper is the geochemical characterization of the different

sedimentary bodies that constitute the infilling of this estuary. The results obtained will be the basis for the recognition of its origin and the definition of Holocene environmental changes.

2. The Odiel estuary

The estuary of the Odiel River is a bar-built system (cf. Fairbridge, 1980) located in the southwestern Spanish coast (Fig. 1). The inner part of this coastal environment consists of wide tidal flats and salt marshes developed above the estuarine accretionary bodies of fluvial-tidal origin (Borrego et al., 1999). The mouth of this estuarine system consists of three geographical elements (Fig. 1), separated by two channels (Punta Umbria and Padre Santo): (1) the Punta Umbria spit, to the west; (2) the Saltes

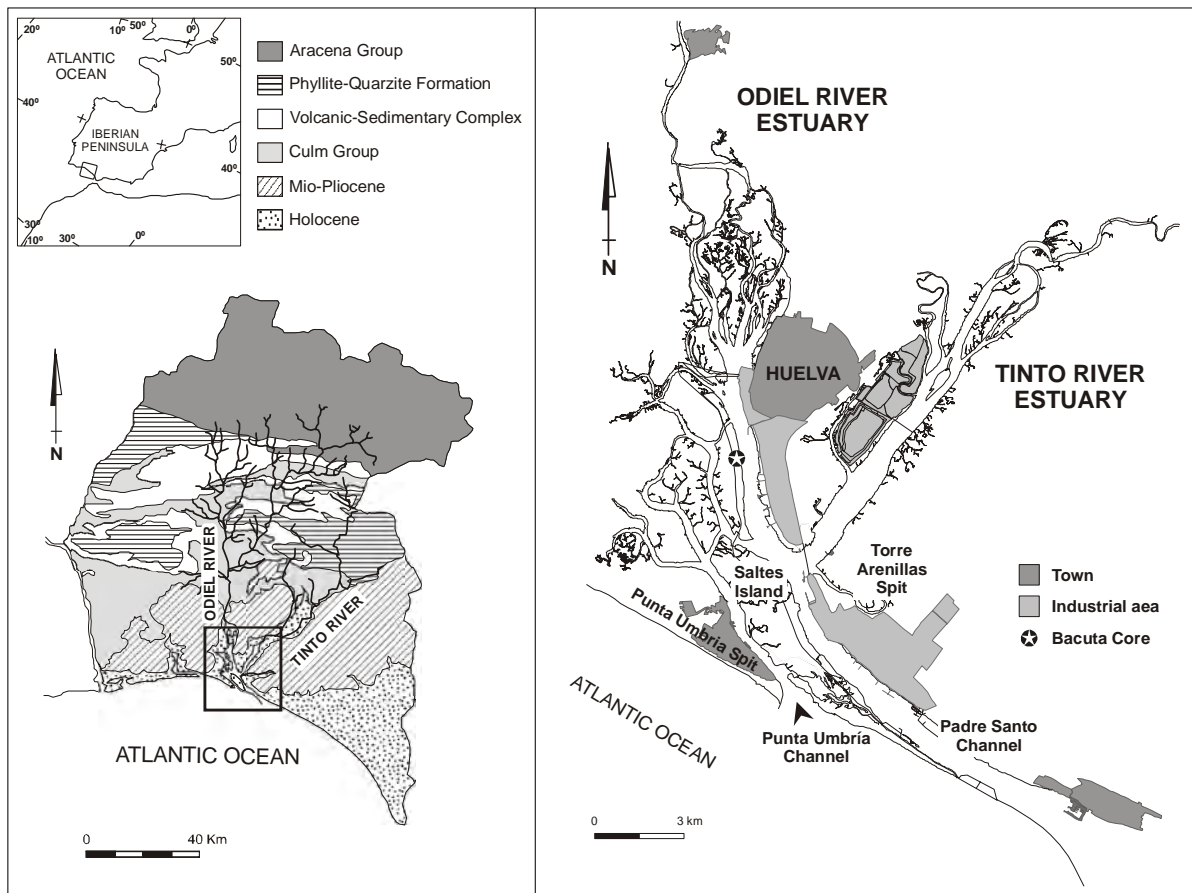


Fig. 1. Geological setting of the Odiel River basin and the Bacuta core situation in the Odiel estuary.

Island, which comprises a complex system of sandy ridges, subparallel to the coastline; and (3) the Torre Arenillas spit, developed on the eastern margin and directly linked with a Plio-Pleistocene cliff.

The sedimentary evolution of this estuary has been analyzed in several papers using sediment cores (Borrego et al., 1999; Dabrio et al., 2000). According to these studies, its Holocene infilling started at about 9060 cal. years BP (Lario et al., 2002), when it was invaded during the last postglacial transgression and involved continuous rise in the sea level for a long period of time. This transgressive phase was completed approximately 6500 years ago when the sea level reached its present level. Sandy barriers (Punta Umbria and Torre Arenillas spits) were formed later, with the closing of the estuarine mouth and the subsequent development of tidal flats and marshes in the inner areas.

The Iberian Pyrite Belt constitutes the main geological substratum of the Odiel River drainage network. It consists of three stratigraphical groups: (1) a Devonian Phyllite–Quartzite formation (PQ), with alternating shales and quartzites that contain local lenses of conglomerate and carbonates; (2) a Carboniferous Volcanic Sedimentary Complex (VSC), represented by subaerial to marine felsic and mafic volcanic rocks and epiclastic volcanic sediments that includes important volcanic-sedimentary sulfide ores; and (3) the upper Culm group (Carboniferous), composed of a succession of shales, graywackes, and turbidite units (Moreno, 1993).

Near the mouth of the estuary, the Holocene sediments were deposited over Miocene–Pliocene siliciclastic sediments formed in marine and continental environments (Civis et al., 1987). This Tertiary succession consists of basal gray-blue clay and silt (Gibrleon Clay Formation, GCF) and upper fine sand and gray-yellow silt

(Huelva Formation). These formations constitute a large system of cliffs distributed along the coastline that surrounds the estuary.

3. Methods

A continuous core (50 m length) was obtained in Bacuta Island, located near the main channel of the Odiel River (Fig. 1). In a first step, the main lithostratigraphic units were delimited, with the later geochemical analysis of 17 samples collected from the different lithologies. The two shallowest samples were not analyzed in this work because they belonged to an artificial infilling carried out by the Huelva Harbor along the first half of the 20th century.

The wet samples were air-dried at room temperature and divided in two subsamples. One subsample (20 g) was used for particle size analysis, with the clay–silt contents estimated by a ZM model Coulter particle counter. The subsamples for chemical analyses were sieved (2 mm) to remove large particles and powdered in an agate mortar after drying. Chemical analyses were performed on the bulk samples by X-ray Assay Laboratories (Toronto, Canada). Metal concentrations were determined by X-ray fluorescence (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO , MgO , CaO , TiO_2 , K_2O , Na_2O , and P_2O_5) and inductively coupled plasma mass spectrometry (Ni, Cr, Cu, Zn, Y, Ba, Pb, V, Sc, and Co), with previous nitric aqua regia digestion. Calibration was based on over 40 international standard reference materials.

Dating of samples 9 and 15 (Fig. 2) were done at the Geochron Laboratories (Massachusetts, USA) by radiocarbon analysis of mollusk shells (mainly ostreidae). Data were calibrated using CALIB version 4.2 (Stuiver and Reimer, 1993) and the Stuiver et al. (1998) calibration data set. The results correspond to calibrated ages (ca.)

using 2σ intervals, with a reservoir correction (-440 ± 85 years) as suggested by Dabrio et al. (2000) for this area. Ages discussed below are expressed as the highest probable age of the 2σ calibrated range (e.g., Van der Kaars et al., 2001).

4. Results

4.1. Lithological description

Sedimentological analysis allows delimitating six Holocene lithological units (Fig. 2) disposed over gray-blue mud belonging to the GCF, which constitutes the lower 12 m of the core. The overlying 5 m is made up of gravel and very coarse to medium sand with a matrix of brownish to yellowish silty clay (unit 1). The next 11.3 m consisted of green clayey silt (unit 2) with high percentages (50–70 wt%) of fine- to medium-grained silt. The occurrence of some marine bivalves (*Acanthocardia aculeata*, *Corbula gibba*) and gastropods (*Hinia reticulata*) is frequent near the base of this unit.

Unit 3 consists of two subunits. The lower subunit (3A) is formed by 10.5 m of coarse- to medium-grained yellow sand with scattered fragments of mollusks. The upper subunit (3B) constituted of 1.5 m of fine sands that include an accumulation layer of shell fragments with numerous bivalves (*Acanthocardia aculeata*, *Corbula gibba*, *Chamelea gallina*, *Ostrea edulis*), gastropods (*Calyptraea chinensis*, *Cymbium olla*, *Hinia reticulata*), and fragments of both scaphopods and anthozoans. The thickness of this layer is 37 cm, with a lower limit very sharp and erosional.

Unit 3 is overlain by 4 m of very bioturbated and laminated silty sand (unit 4) with high proportions of very fine sand and increasing clay contents in the upper samples. The next 2 m (unit 5) is formed of gray to black clayey silt with important

percentages of fine and very fine silt (40–55 wt%) and clay (10–15 wt%). The base of this unit presents a strong bioturbation, with numerous burrows filled by very fine sand. Finally, unit 6 is made up of red clayey silt strongly bioturbated by roots, with fine to very fine silt (52–65 wt%) dominating over clay (14–20 wt%).

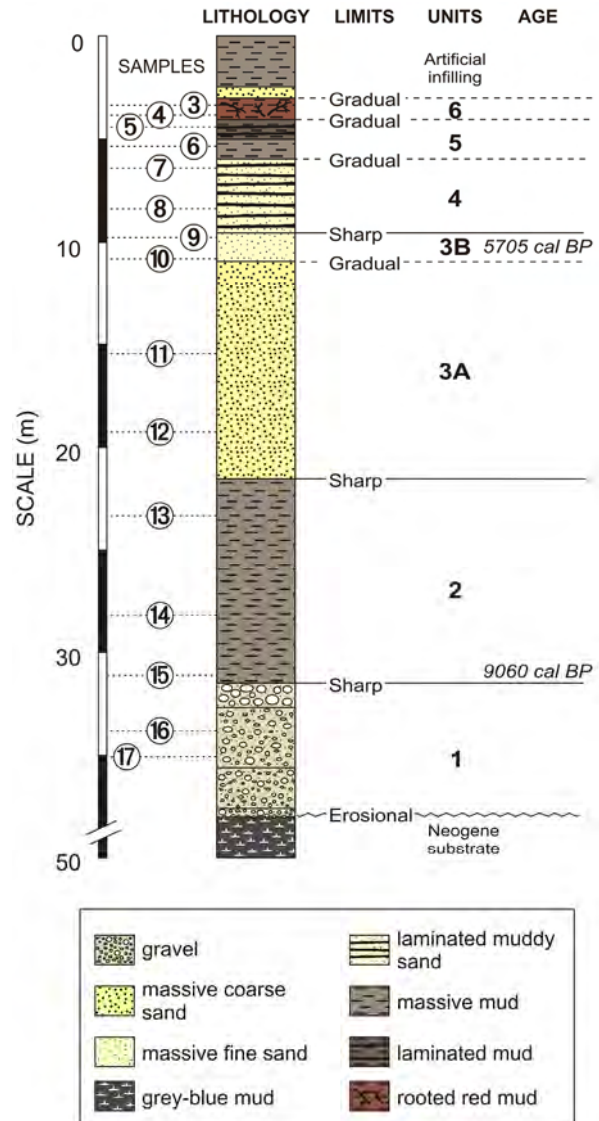


Fig. 2. Stratigraphic succession of the Odiel central estuarine basin. It also indicates two dated samples calibrated according to Dabrio et al. (2000).

4.2. Geochemical analysis

Results from geochemical analysis are shown in Table 1, including mean

Table 1

Concentrations of major (%) and trace (ppm) elements, LOI and mud content (wt%), and SiO₂/Al₂O₃ ratios in Bacuta core sediments. Mean values of major (%) and trace (ppm) elements from Bacuta core, Gibraleon Clay Formation (GCF), and PQ-Culm formations are also displayed.

Samples	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	TiO ₂	P ₂ O ₅	Ni	Cu	Zn	Pb	Cr	Sc	V	Co	Y	Ba	As	LOI	Mud	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	
Unit 6																									
3	45.9	13.8	16.6	1.4	1.6	2.2	2.0	0.10	0.8	0.2	18	906.0	1370.0	234	38	5.3	59	15	12.9	491	697	15.5	83.9	3.3	
4	52.4	18.7	7.6	1.0	2.1	2.0	3.0	0.05	1.0	0.2	28	175.0	412.0	81	48	7.0	65	18	12.1	69	63	12.2	97.8	2.8	
Mean	49.2	16.3	12.1	1.2	1.9	2.1	2.5	0.08	0.9	0.2	23	540.5	891.0	158	43	6.2	62	17	12.5	280	380	13.9	90.9	3.1	
Unit 5																									
5	52.9	17.2	7.6	0.9	2.1	2.2	2.9	0.05	1.0	0.1	24	278.0	170.0	101	39	5.1	54	14	9.8	38	50	13.4	97.9	3.1	
6	65.6	11.8	5.0	2.2	1.5	2.0	2.3	0.04	0.8	0.1	14	18.8	47.3	16	23	2.7	30	9	6.4	24	13	9.1	77.8	5.6	
Mean	59.3	14.5	6.3	1.6	1.8	2.1	2.6	0.05	0.9	0.1	19	148.4	108.7	59	31	3.9	42	12	8.1	31	32	11.3	87.9	4.3	
Unit 4																									
7	72.3	9.7	3.5	2.4	1.2	1.9	1.9	0.03	0.7	0.1	9	15.6	38.1	13	19	2.1	24	5	5.2	25	4	6.6	46.0	7.5	
8	74.2	8.3	3.0	3.2	1.0	1.7	1.7	0.03	0.6	0.1	8	8.1	29.4	6	17	1.9	21	6	4.8	20	8	6.1	45.5	8.9	
Mean	73.3	9.0	3.3	2.8	1.1	1.8	1.8	0.03	0.7	0.1	9	11.9	33.8	10	18	2.0	23	6	5.0	23	6	6.4	45.8	8.2	
Unit 3																									
9	71.7	3.8	1.7	10.2	0.4	0.7	0.8	0.02	0.4	0.0	4	6.1	14.4	11	8	0.8	13	4	2.5	14	<3	9.9	14.4	18.9	
10	86.7	3.4	1.2	3.0	0.3	0.7	1.0	0.01	0.3	0.0	2	10.3	12.5	2	6	<1	8	4	1.9	13	12	3.6	15.9	25.5	
11	86.9	4.2	1.3	2.0	0.4	0.8	1.3	0.01	0.3	0.0	3	4.5	10.5	5	7	0.6	11	4	2.3	15	6	3.0	32.0	20.7	
12	90.6	2.6	0.7	1.9	0.2	0.5	0.9	0.05	0.2	0.0	<1	3.8	6.3	<2	5	<1	6	3	1.4	15	<3	2.5	34.3	34.8	
Mean	84.0	3.5	1.2	4.3	0.3	0.7	1.0	0.02	0.3	0.0	2	6.2	10.9	5	7	0.4	10	4	2.0	14	5	4.8	24.2	25.0	
Unit 2																									
13	58.4	12.4	5.2	5.9	1.9	1.5	2.1	0.04	0.7	0.1	15	19.4	39.9	51	23	2.9	31	8	6.9	35	11	11.9	91.2	4.7	
14	58.6	11.5	4.7	6.8	1.9	1.6	2.0	0.04	0.7	0.1	13	12.6	35.8	18	22	2.7	30	7	6.6	28	4	12.3	82.2	5.1	
15	66.1	9.7	4.3	6.5	1.2	1.0	1.7	0.05	0.6	0.1	11	11.8	41.7	14	18	2.3	23	9	5.6	20	7	9.0	45.5	6.8	
Mean	61.0	11.2	4.7	6.4	1.7	1.4	1.9	0.04	0.7	0.1	13	14.6	39.1	28	21	2.6	28	8	6.4	28	7	11.1	73.0	5.5	
Unit 1																									
16	88.3	4.5	2.5	0.7	0.5	0.9	0.8	0.03	0.2	0.1	8	14.2	24.6	4	13	0.9	13	5	2.9	14	13	1.7	22.0	19.6	
17	89.5	4.0	2.5	0.4	0.5	0.8	0.6	0.02	0.2	0.1	8	40.0	27.3	3	12	1.0	14	6	2.7	18	10	1.5	35.0	22.4	
Mean	88.9	4.3	2.5	0.6	0.5	0.9	0.7	0.03	0.2	0.1	8	27.1	26.0	4	13	1.0	14	6	2.8	16	12	1.6	28.5	21.0	
Bacuta																									
Bacuta	70.7	9.0	4.5	3.2	1.1	1.4	1.7	0.04	0.6	0.1	11	102.0	152.0	37	20	3.0	27	8	6.0	56					
PQ-Culm																									
PQ-Culm	68.8	15.5	6.6	0.1	1.3	0.3	2.8	0.08	0.7	0.1	26	17.0	72.0	3	72	6.0	54	?	11.0	480					
GCF																									
GCF	46.8	10.3	4.8	14.6	2.6	1.0	1.6	0.05	0.1	0.1	11	10.0	39.0	7	23	2.9	22	6	8.0	33					

concentrations of the rocks that can be considered as potential sources of the sediments filling the estuary. The relationships between the studied variables are presented by Pearson correlation coefficients (Table 2).

Table 2

Pearson correlation coefficients between major and trace elements with respect to SiO₂ and Al₂O₃ ($p < 0.01$ in bold)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃
SiO ₂	1	-0.88
Al ₂ O ₃	-0.88	1
Fe ₂ O ₃	-0.84	0.60
MnO	-0.85	0.58
CaO	0.15	-0.36
TiO ₂	-0.83	0.98
K ₂ O	-0.75	0.97
Na ₂ O	-0.71	0.77
MgO	-0.89	0.95
P ₂ O ₅	-0.91	0.90
LOI	-0.98	0.83
Ni	-0.86	0.99
Cu	-0.69	0.43
Zn	-0.66	0.40
Pb	-0.76	0.56
As	-0.58	0.26
Cr	-0.89	0.97
Y	-0.94	0.89
Ba	-0.59	0.27
Sc	-0.88	0.95
V	-0.91	0.94
Co	-0.87	0.92
Mud	-0.86	0.75

4.2.1. Major elements

SiO₂ content in sediments of the Bacuta core ranges from 45.9 to 90.6%, with an average of 70.7% (Table 1). Units 1 and 3 include the highest values of SiO₂ (80–90%), corresponding to the coarsest grain sizes of the core. As expected, there is a negative correlation between SiO₂ and Al₂O₃ (–0.88). Similarly, SiO₂ shows significant levels of negative correlation with Fe₂O₃, TiO₂, MnO, MgO, P₂O₅, and mud, whereas K₂O is correlated to a lesser extent (Table 2). Sample 9 shows a CaO peak of 10.2% because of the presence of numerous faunal remains (the implications derived from this fact will be discussed in Section 5). Fe₂O₃

(excluding sample 3), TiO₂, K₂O, MgO, and P₂O₅ have strong or moderate positive correlations with Al₂O₃ (Table 2), suggesting that these major elements are associated with aluminous clay minerals.

The SiO₂/Al₂O₃ ratio provides an estimation of the sediment textural maturity. This is because of the relative enrichment of Al-rich phyllosilicates at the expense of Si-rich phases in fine-grained sediments (Weltje and Eynatten, 2004). Thus, a decrease in the SiO₂/Al₂O₃ ratio is related to a decrease in grain size or to a decrease in textural maturity. In the Bacuta core, most units show a lower textural maturity (SiO₂/Al₂O₃ < 9), with the exception of units 1 and 3 (SiO₂/Al₂O₃ > 18). The fact that samples of unit 3 show a greater textural maturity than those of unit 2 (Table 1) implies that sediments have undergone a larger sedimentary cycle.

4.2.2. Trace elements

Concentrations of trace elements allow distinguishing three groups of samples. The first group (samples 6–17) presents low to very low contents of Cu (≤ 40 ppm), Zn (≤ 50 ppm), Pb (≤ 40 ppm), and Ba (≤ 40 ppm). Samples 4 and 5 constitute the second group, characterized by intermediate concentrations of these elements (Cu, 175–278 ppm; Zn, 170–412 ppm; Pb, 81–101 ppm). Finally, the upper sample is highly contaminated (Fe₂O₃, 16.6%; Cu, 901 ppm; Zn, 1570 ppm; Pb, 234 ppm).

Ni, Cr, Y, Sc, V, and Co show significant correlations (≤ –0.85) with silica (Table 2) and can be considered as chemically immobile elements. The relationship between SiO₂ and immobile elements (Fig. 3) results in a linear arrangement of points extending toward either 0 or 100% (Fralick and Kronberg, 1997). The normalization of these elements with respect to Al₂O₃ delimitates two groups of samples (Fig. 4). The first group includes units 2, 3 (except sample 9),

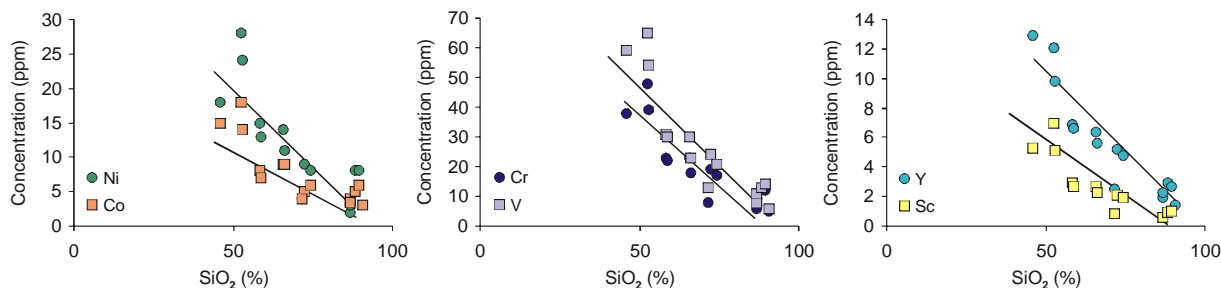


Fig. 3. Bivariant plots of well-correlated trace elements vs. SiO₂ of the Bacuta core sediments.

4, and sample 6 (unit 5), which have normalized concentrations of the trace elements very similar to those measured in sediments belonging to the GCF. This formation is the substrate of the Holocene sedimentation in the Odiel estuary (Borrego et al., 1999). The second group is made up of units 1 and 6, together with samples 9 (unit 3) and 5 (unit 5). This group has normalized values close to those presented by the Paleozoic PQ and Culm formations. These two formations represent 76% of the drainage area of the Tinto–Odiel system

(Borrego et al., 1999) and are, therefore, the main sources of estuarine sediments.

5. Depositional history and environmental changes

In the central basin of the Odiel River, the first Holocene sedimentary infilling was a gravel deposit lacking fossil remains (unit 1). These sediments are distinguished by their low absolute concentrations of trace elements, although they show Ni/Al and Cr/Al ratios, close to those that characterize

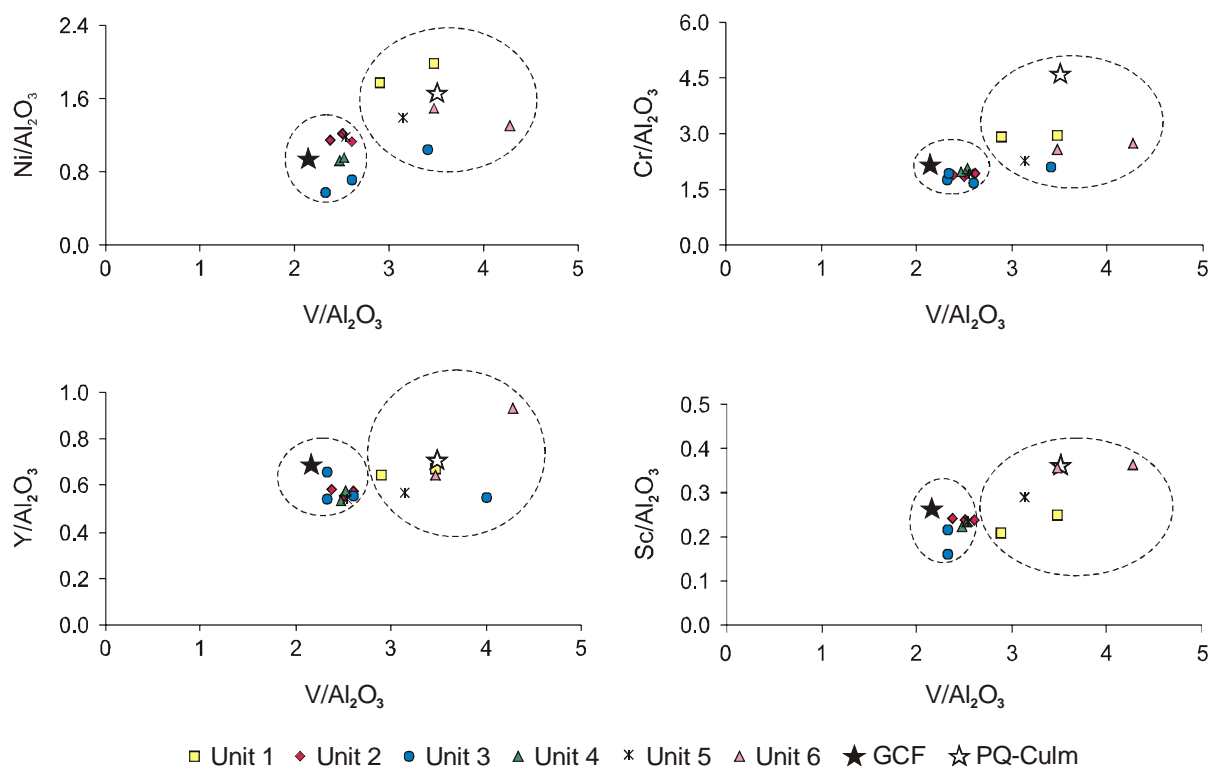


Fig. 4. Al₂O₃-normalized diagrams of Ni, Cr, Y, and Sc vs. V showing sediment compositional variations and two groups of samples (see text for explanation).

the Paleozoic rocks belonging to the PQ and Culm formations (Fig. 4). These sediments correspond to the oldest fluvial contribution present in the sedimentary record of this estuarine sector (Dabrio et al., 2000).

These fluvial deposits are separated from the basal estuarine sedimentation (unit 2) by a sharp surface. Deposition of these estuarine deposits started 9060 cal. years BP (Lario et al., 2002). Samples of this unit have low absolute concentrations of trace elements, but slightly higher than those present in unit 1 (Table 1). Nevertheless, values for Y/Al, Sc/Al, V/Al, and Cr/Al are significantly lower and are similar to those shown by sediments of the GCF (Fig. 4). Sediments of this formation, placed around the incipient estuarine valley, were eroded during the first phase of sea-level rise and were deposited in low-energy zones giving rise to the first estuarine deposits (unit 2).

The samples of units 2 and 3 display similar geochemical signatures (Fig. 5) and hence the same source (GCF), but the textural maturity of sediments from unit 3 is greater than those in unit 2. This is because, in the first case, sediments come from the western zone of the coast, whereas sediments of unit 2 proceed from the estuary. On the other hand, sample 9 is characterized by an important increase in normalized concentrations of Fe, Ti (Fig. 5), and some metals (Ni, Y, V, and Cr), which coincide with the highest CaO contents of the core (10.2%) and low amounts of mud (14.4%). This conjunction can be explained by the presence of high concentrations of heavy minerals (mainly titanium-bearing minerals), which are very frequent in the adjacent coastal sediments (IGME, 1974; Fernández-Caliani et al., 1997), and bioclastic remains. The latter correspond to macrofaunal fragments of marine origin, with very high mollusk diversity (19 species) in relation to the remaining samples (less than or equal to seven species).

These features and the sharp and erosional contact with the lower sediments are indicative of a marine deposit generated under high-energy conditions, similar to those generated by a storm or a tsunami. The associated radiocarbon dating (5705 cal. years BP, Lario et al., 2002) indicates that this sample could be the evidence of the oldest Holocene high-energy event dated in this coast until now (Ruiz et al., 2005). Sedimentary deposits associated with tsunamis are frequent in the southwestern Iberian coasts (Hindson and Andrade, 1999; Luque et al., 2002; Ruiz et al., 2004).

Unit 4 shows geochemical features similar to those of unit 2 and subunit 3A (Fig. 5). There is only an increase of fine-grained sediments (mud fraction), increasing from 24.2 wt% in unit 3 to 45.8 wt% in unit 4. Restriction conditions continue because of the progressive growth of the sandy spits that close the estuary (between 4000 and 3295 years BP, Dabrio et al., 2000). Under these conditions, the environmental energy and the grain size decrease. Major contributions are still of marine origin and derived from the Neogene formations.

Sediments of unit 5 show an important increase in the mud percentages, reaching 87.9 wt%. Nevertheless, although sample 6 retains the features of the lower unit (Fig. 5), sample 5 and unit 6 show an important concentration increase in Fe₂O₃, Cu, Zn, Pb, and As, i.e., those metals associated with polymetallic sulfide deposits that characterize the Odiel River catchment (Strauss et al., 1977; Leblanc et al., 2000). This unit and the upper unit 6 were deposited in low-energy tidal environments (Borrego et al., 1999). Under these conditions, the estuary presented a high degree of infilling and fine fluvial sediments became dominant in this estuarine sector. Their geochemical features indicate the action of acid rock drainage processes, owing to the subaerial weathering of the sulfides associated with the

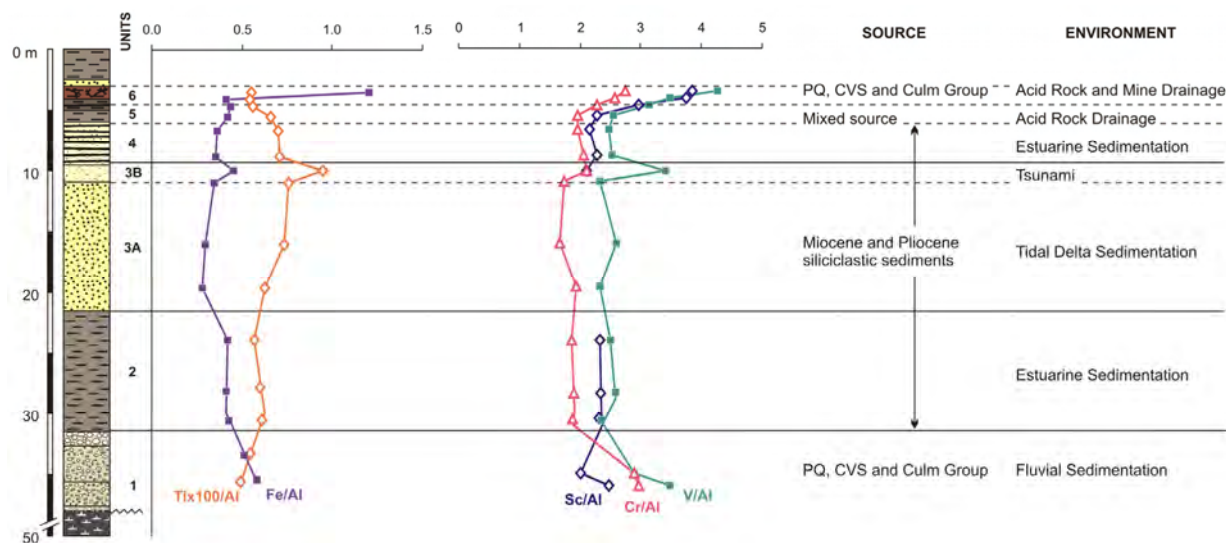


Fig. 5. Vertical variation of Al_2O_3 -normalized Ti, Fe, Sc, Cr, and V along the Bacuta core. It also shows the source and the environment corresponding to the studied units.

ore deposits located in the Odiel River catchment. Mining of the sulfide deposits during the Pre-Roman and Roman ages implied a considerable deforestation of the nearby zones, because of the intensive use of vegetable coal as fuel for melting the extracted mineral ores (mainly Cu and Ag, Fernández-Caliani and Galán, 1996). The final results are acid contributions similar to those caused by acid mine drainage (Hart and Hines, 1995).

Sample 3 contains the most recent sediments of the studied core and represents the sedimentation at the beginning of the 20th century, in accordance with the sedimentation rates obtained by Morales et al. (2003). Metal contents of these sediments correspond to deposits clearly affected by acid mine drainage (Webster et al., 1998; Borrego et al., 2002). The origin of this contamination can be found in the mining activity carried out from the second half of the 19th century by British companies, which started modern mining activities.

6. Conclusions

The geochemical features of the infilling sequence in the central basin of the Odiel

River estuary allow distinguishing three stages according to the sediment provenance. These stages are controlled by three main factors: (1) sea-level rise for the last 10,000 years; (2) the evolution of sedimentary systems developed both along the coast and the estuary, and (3) the influence of humans on the fluvial catchment. The three stages are:

- 1) 9060–6500 years BP: the estuarine sedimentation occurred under transgressive conditions. This process caused intense erosion of the Neogene–Quaternary materials that formed the estuarine valley substrate, being the main source area of sediments during this period.
- 2) 6500–3200 years BP: at the beginning of this period the stabilization of the sea level occurred and the estuarine valley limits were established. In the near-shore area, the presently known dynamic conditions dominate, characterized by a west to east drift current that displaced large amounts of sediments. Tidal currents and waves introduced these sediments into the estuary and formed the sandy systems

that partially enclose the estuary. During this stage, sediments deposited in the central zone were derived mainly from the eroded Neogene and Quaternary formations located at the western coast. At approximately 5705 cal. years BP, a positive anomaly of trace elements associated with titanium-bearing minerals is observed and coincides with an important amount of marine macrofaunal fragments. This indicates the occurrence of a high-energy marine event, suggesting that a tsunami could have affected the area during this time.

- 3) 3200 years BP to present: the important infilling of the estuary caused by the high sedimentation rate of the previous stage, allowing fluvial contributions to reach the central zone of the estuary. The growth of the sandy systems partially closing the estuary prevents marine sediment to come into the system. Sediments deposited during this stage were derived from the Odiel and Tinto rivers, which showed signs of acid rock drainage first and then acid mine drainage.

Acknowledgements

Financial support in this research by DGICYT, project PB93-1205; R&D National Plan, project AMB94-0160-C04-04; project REN2002-03979 and Andalusian Regional Government (PAI), groups RNM-0183, 238 and 276 is greatly appreciated.

References

- Borrego, J., Ruiz, F., González-Regalado, M.L., Pendón, J.G., Morales, J.A., 1999. The Holocene transgression into the estuarine central basin of the Odiel River mouth (Cadiz Gulf SW Spain): lithology and faunal assemblages. *Quaternary Science Reviews* 18, 769–788.
- Borrego, J., Morales, J.A., de la Torre, M.L., Grande, J.A., 2002. Geochemical characteristic of heavy metal pollution in surface sediments of the Tinto and Odiel river estuary (southwestern Spain). *Environmental Geology* 41, 785–796.
- Borrego, J., López-González, N., Carro, B., 2004. Geochemical signature as paleoenvironmental markers in Holocene sediments of the Tinto river estuary (southwestern Spain). *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 61, 631–641.
- Civis, J., Sierro, F.J., Flores, J.A., Andres, I., Porta, J., Valle, M.F., 1987. El Neógeno marino de la provincia de Huelva: antecedentes y definición de las unidades litoestratigráficas. In: Universidad de Salamanca (Ed.), *Paleontología del Neógeno de Huelva* (W. Cuenca del Guadalquivir), pp. 9–23.
- Condie, K.C., Phillip, D.N.J., Conway, C.M., 1992. Geochemical and detrital mode evidence for two source of Early Proterozoic sedimentary rocks from Tonto Basin Supergroup, central Arizona. *Sedimentary Geology* 77, 51–76.
- Cox, R., Lowe, D.R., 1995. A conceptual review of regional-scale controls on the composition of clastic sediment and the co-evolution of continental blocks and their sedimentary cover. *Journal of Sedimentary Research* 65, 1–12.
- Dabrio, C.J., Zazo, C., Goy, J.L., Sierro, F.J., Borja, F., Lario, J., González, J.A., Flores, J.A., 2000. Depositional history of estuarine infill during the last postglacial transgression (Gulf of Cadiz, Southern Spain). *Marine Geology* 162, 381–404.
- Fairbridge, R.W., 1980. The estuary: its definition and geodynamic cycle. In: Olausson, Cato (Eds.), *Chemistry and Biogeochemistry of Estuaries*. John Wiley, pp. 1–35.
- Fernández-Caliani, J.C., Galán, E., 1996. Impacto ambiental de la minería en el devenir histórico de la comarca de Río Tinto (Huelva). *Geogaceta* 20, 1168–1169.
- Fernández-Caliani, J.C., Ruiz, F., Galán, E., 1997. Clay mineral and heavy metal distributions in the lower estuary of Huelva and adjacent Atlantic shelf, SW Spain. *Science of the Total*

- Environment 198, 181–200.
- Fralick, P.W., Kronberg, B.I., 1997. Geochemical discrimination of clastic sedimentary rock sources. *Sedimentary Geology* 113, 111–124.
- García, D., Ravenne, C., Maréchal, B., Moutte, J., 2004. Geochemical variability induced by entrainment sorting: quantified signals for provenance analysis. *Sedimentary Geology* 171, 113–128.
- Grande, J.A., Borrego, J., Morales, J.A., 2000. A study of heavy metal pollution in the Tinto–Odiel estuary in southwestern Spain using factor analysis. *Environmental Geology* 39, 1095–1101.
- Hart, B.T., Hines, I., 1995. Trace elements in rivers. In: Salbu, Steinnes (Eds.), *Trace Elements in Natural Waters*. CRC Press, Boca Raton, FL, pp. 203–221.
- Herron, M.M., 1988. Geochemical classification of terrigenous sand and shales from core or log data. *Journal of Sedimentary Petrology* 58, 820–829.
- Hindson, R.A., Andrade, C., 1999. Sedimentation and hydrodynamic processes associated with the tsunami generated by the 1755 Lisbon earthquake. *Quaternary International* 56, 27–38.
- IGME, 1974. *Investigación minera submarina en el subsector Huelva I, Golfo de Cadiz*. Servicio de Publicaciones del Ministerio de Industria, 134 pp.
- Lario, J., Zazo, C., Goy, J.L., Dabrio, C.J., Borja, F., Silva, P.G., Sierro, F., Gonzalez, A., Soler, V., Yll, E., 2002. Changes in sedimentation trends in SW Iberia Holocene estuaries (Spain). *Quaternary International* 93–94, 171–176.
- Leblanc, M., Morales, J.A., Borrego, J., Elbaz-Poulichet, E., 2000. 4,500-years-old mining pollution in southwestern Spain: long-term implications for modern mining pollution. *Economic Geology* 95, 655–662.
- Luque, L., Lario, J., Civis, J., Silva, P.G., Zazo, C., Goy, J.L., Dabrio, J., 2002. Sedimentary record of a tsunami during Roman times, Bay of Cadiz, Spain. *Journal of Quaternary Science* 17, 623–631.
- Morales, J.A., San Miguel, E.G., Borrego, J., 2003. Tasas de sedimentación reciente en la Ría de Huelva. *Geogaceta* 33, 15–18.
- Moreno, C., 1993. Postvolcanic Paleozoic of the Iberian pyrite belt: an example of basin morphologic control on sediment distribution in a turbidite basin. *Journal of Sedimentary Petrology* 63, 1118–1128.
- Nesbitt, H.W., Young, G.M., 1996. Petrogenesis of sediments in absence of chemical weathering: effects of abrasion and sorting on bulk composition and mineralogy. *Sedimentology* 43, 341–358.
- Rollinson, H.R., 1993. *Using Geochemical Data: Evaluation, Presentation, Interpretation*. Prentice Hall, 352 pp.
- Ruiz, F., Rodríguez-Ramírez, A., Cáceres, L.M., Rodríguez Vidal, J., Carretero, M.I., Clemente, L., Muñoz, J.M., Yañez, C., Abad, M., 2004. Late Holocene evolution of the southwestern Doñana National Park (Guadalquivir Estuary, SW Spain): a multivariate approach. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 204, 47–64.
- Ruiz, F., González-Regalado, M.L., Pendón, J.G., Abad, M., Olías, M., Muñoz, J.M., 2005. Correlation between foraminifera and sedimentary environments in recent estuaries of Southwestern Spain: applications to Holocene reconstructions. *Quaternary International* 140–141, 21–36.
- Singh, P., Rajamani, V., 2001. Geochemistry of the floodplain sediments of the Kaveri river, Southern India. *Journal of Sedimentary Research* 71, 50–60.
- Strauss, G.K., Madel, J., Alonso, F.F., 1977. Exploration practice for stratabound volcanogenic sulphide deposits in the Spanish–Portuguese pyrite belt. In: Klemm, Scheider (Eds.), *Time and Strata-bound Ore Deposits*. Springer Verlag, pp. 55–93.
- Stuiver, M., Reimer, P.J., 1993. Extended 14C data base and revised CALIB 3.0 14C age calibration program. *Radiocarbon* 35, 215–230.
- Stuiver, M., Reimer, P.J., Bard, E., Beck, J.W., Burr, G.S., Hughen, K.A., Kromer, B., McCormac, G., Van Der Plicht, J., Spurk, M., 1998. INTCAL98 Radiocarbon age calibration 24,000–0 ca BP. *Radiocarbon* 40, 1041–1083.
- Van der Kaars, S., Penny, D., Tibby, J., Dam, R.A.C., Suparan, P., 2001. Late Quaternary palaeoecology, palynology and

- palaeolimnology of a tropical lowland swamp: Rawa Danau, West-Java, Indonesia. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 171, 185–212.
- Vital, H., Stattegger, K., Garbe-Schönberg, C.D., 1999. Composition and trace-element geochemistry of detrital clay and heavy mineral suites of the lowermost Amazon river: a provenance study. *Journal of Sedimentary Research* 69, 563–575.
- Webster, J.G., Swedlund, P.J., Webster, K.S., 1998. Trace metal adsorption onto acid mine drainage iron (III) oxy hydroxy sulfate. *Environmental Science and Technology* 32, 1361–1368.
- Weltje, G.J., Eynatten, H.v., 2004. Quantitative provenance analysis of sediments: review and outlook. *Sedimentary Geology* 171, 1–11.

CAPÍTULO IX

Origin of the anomalies in light and middle REE in sediments of an estuary affected by phosphogypsum wastes (south-western Spain)

J. Borrego, N. López-González, B. Carro, O. Lozano-Soria
Marine Pollution Bulletin 49, 1045–1053 (2004)
(DOI: 10.1016/j.marpolbul.2004.07.009)

ORIGIN OF THE ANOMALIES IN LIGHT AND MIDDLE REE IN SEDIMENTS OF AN ESTUARY AFFECTED BY PHOSPHOGYPSUM WASTES (SOUTH-WESTERN SPAIN)

José Borrego, Nieves López-González, Berta Carro, Olivia Lozano-Soria

Departamento de Geología, Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Huelva, Campus El Carmen, 21071 Huelva, Spain

Abstract

Sc, Y, Th, Cu and rare earth elements (REE) concentrations have been analyzed in 14 samples of surficial sediments and two gravity cores by means of ICP-MS. Mean concentrations of Sc, Y and Th in these sediments are 6.23, 4.76 and 16.30 ppm, respectively, lower than those present in the Upper Continental Crust (UCC). Cu concentration in these sediments is very high, 1466 ppm, and is caused by inputs from the Odiel and Tinto rivers, affected by acid mine drainage. Σ REE mean concentration is 106.8 ppm, lower than those observed in other rivers and estuaries. In the cores, Sc, Y and Th concentrations show a significant increase in the intermediate levels, between 10 and 40 cm depth. The same pattern is observed for Cu, where concentrations of 4440 ppm can be reached. Vertical evolution patterns for Sc, Y, Cu and heavy REE (HREE) are similar, and contrary to those shown by Th, light REE (LREE) and middle REE (MREE). Plots of North American Shale Composite (NASC)-normalized REE data of surface sediments show a slight depletion in REE concentrations. Most samples display a middle REE enrichment relative to light REE and heavy REE. Conversely, samples of the intermediate levels of the cores show significant enrichment of REE relative to NASC and high values in the $(La/Gd)_{NASC}$ and $(La/Yb)_{NASC}$ ratios. These anomalies in the fractionation patterns caused by enrichments in LREE and MREE concentrations are related to the presence of high concentrations of Th. They were generated by effluents from fertilizer factories between 1968 and 1998 which used phosphorite as source material.

Keywords: rare earth elements, sediments, phosphogypsum wastes, ICP-MS, Odiel and Tinto estuary, Spain.

1. Introduction

The study of the geochemical behavior of rare earth elements (REE) in sedimentary systems allows us to investigate the nature of their biogeochemical processes, since these elements show coherent and predictable behavior (Leybourne et al., 2000). The properties of REE, together with their sensitivity to pH changes, redox conditions and adsorption/desorption reactions, let them to be used as markers of

input provenance, weathering processes, or as tracers of changes in environmental conditions in water and sediments (Åström, 2001; Sholkovitz, 1992). In addition, they can be an important tool in determining anthropogenic effects, especially those caused by unnatural liquid or solid inputs, which modify the geochemical characteristics of the sediment.

The combination of acid water from mines, industrial effluents, and fluvial and sea waters plays a determining role in the

evolutionary process of the chemical features of the Tinto and Odiel estuary. The fluvial basin of these rivers lie, to a great extent, over Paleozoic materials and, more specifically, on formations of the so-called volcano-sedimentary complex, where there is one of the most important mineralized masses in Europe. These ore deposits have been mined since at least 4500 years BP (Leblanc et al., 2000). The natural alteration of these sulfide masses, together with the mining activity, has been the cause of pollution of the Tinto and Odiel rivers, whose waters have high concentrations of heavy metals and extremely low (less than 3) pH values (Grande et al., 2000).

Since 1966, fertilizer factories, copper foundries, paper mills and phosphogypsum stacks as well as plants for cleaning aggregate have been established along the margins of the Tinto and Odiel estuaries (Fig. 1). This industrial activity has produced a large volume of effluents that find their way into the waters of the estuary and has contributed to large quantities of heavy metals and nutrients, making this estuarine system one of the most polluted in Western Europe (Borrego et al., 2002; Grande et al., 2000; Ruiz et al., 1998).

In the fertilizer factories, phosphoric acid is obtained through the chemical treatment of phosphate rock, mainly formed by phosphorite mineral, which contains high levels of radionuclides from the uranium series. Additionally, a by-product called phosphogypsum is formed along this chemical process. Phosphogypsum is composed mainly of gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) but also contains minor quantities of trace elements, rare earth elements and fluorine (Arocena et al., 1995). In these factories, over 2×10^6 tons of phosphate rock is processed annually, generating about 3×10^6 tons of phosphogypsum (Bolivar et al., 2000). Phosphogypsum stacks extend over 12 km² on the salt marshes of the Tinto estuary (Fig.

1), causing an intense radioactive impact on this marsh-land (Bolivar et al., 2002). Effluents associated with phosphogypsum introduce important amounts of P, As, U, Th and ²²⁶Ra into the estuary (Elbaz-Poulichet et al., 2000; Alcaraz Peregrina and Martínez-Aguirre, 2001).

In this context, surficial sediments are characterized by showing high heavy metal and Fe concentrations (Cu: 1859–457 ppm; Zn: 1389–542 ppm; Pb: 1861–836 ppm; Fe₂O₃: 19.45–9%), coming from fluvial inputs and industrial release (Borrego et al., 2002). The effects of the most recent mining activity can be observed in the sedimentary record from between 200 and 130 years (Davis et al., 2000; Ruiz et al., 1998; Van Geen et al., 1997), although the first episodes of heavy metal contamination have been detected in older sedimentary levels (2530 years BC) (Leblanc et al., 2000).

This paper is the first comprehensive study of REE in the sediments of the Tinto and Odiel estuary. Our principal goals have been: (1) to characterize the distribution, concentration and fractionation patterns of REE, (2) to analyze the relationships between REE and some trace elements, and (3) to identify the origin of the REE anomalies. Sc, Y and Th concentrations have been determined, since these trace elements appear to behave similarly to REE during sedimentary processes (McLennan, 1989). Also, Th is an element associated with phosphate rock (Aly and Mohammed, 1999), and Cu has been used as an element associated with acid mine water (Sainz et al., 2004).

2. Study site

The estuary of the Tinto and Odiel rivers, also called Ria of Huelva, is located in the southwest of the Iberian Peninsula (Fig. 1) on the northwest coast of the Gulf of Cadiz (Atlantic Ocean).

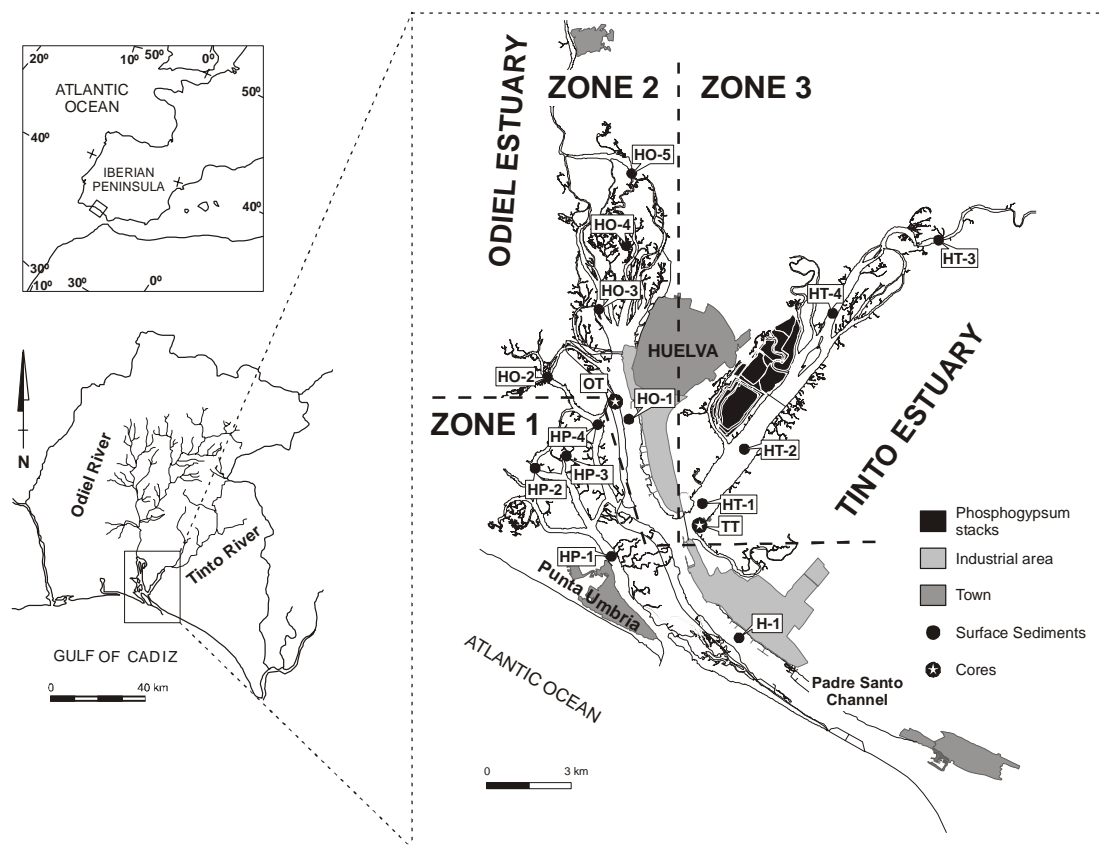


Fig. 1. Odiel and Tinto Estuary local setting, with indication of surface sediments and cores sites.

Hydrochemical features of the water, along with its spatial and temporal variations, allow us to divide the Ria of Huelva into three different zones (Carro, 2002; López-González, 2002):

Zone 1: Subsystem of Punta Umbría and Padre Santo Channel (Fig. 1). This is the estuary sector with the least fluvial influence, since by the time of inputs from the Odiel and Tinto rivers reach this zone, they have already been diluted in their mixing zones. Water pH ranges from 6.5 to 8.2, while chlorinity shows values higher than 17 g l^{-1} .

Zone 2: Odiel river mixing zone. The mixing of the Odiel river water input and the sea water contributed by the tide (Fig. 1) takes place in this sector of the estuary. The water characteristics show a strong longitudinal gradient, thus pH can range from 3.5 up to 8 and chlorinity from 2.6 to 21 g l^{-1} .

Zone 3: Tinto river mixing zone. It is the zone of direct influence from the Tinto river input (Fig. 1) and, like in the previous zone, it shows a strong longitudinal gradient, where water pH values ranging from 2.5 to 7 and chlorinity from 1.7 to 19.5 g l^{-1} . The large amounts of heavy metals contributed by the Tinto river cause that contents of dissolved heavy metals in the water of this sector were the highest in the whole Ria of Huelva (Elbaz-Poulichet et al., 1999; Grande et al., 2000).

3. Sampling and analytical methods

Surface sediment samples were collected at 14 sites (Fig. 1) by van Veen grab sampler in a boat in July 2002. Two sediment cores, TT and OT (Fig. 1), were collected by gravity core in August 2002. Samples were stored in polyethylene bags and kept frozen

until chemical analysis. Wet samples were air-dried at room temperature in a desiccator until they reached a constant weight. Later, the samples were sieved (2 mm) to remove large particles and were powdered in an agate mortar for chemical treatment.

Powdered sediment samples of 0.2 g were digested with 10 ml HF and 2 ml HClO₃ for 24 h in a tightly closed Teflon vessel on a hot plate at less than 150 °C and the solution was evaporated to dryness, and then extracted with 3 ml 1% HNO₃. Afterwards, the solution was evaporated to dryness, and extracted with 3 ml HCl. Finally, this was re-suspended in 100 ml 1.5% HNO₃. REE and trace elements were measured by ICP-MS in the Research Central Services of the University of Huelva. Tuning and checking of ICP-MS calibration was performed with a solution of 10 ppb of Li⁷, Y⁸⁹ and Tl²⁰⁵, obtaining RSD lower than 5%. For the external calibration, a multi-element standard was used, with an initial concentration in each element of 10 ppm (Merck VI for ICP-MS) and from these, the standards of 1, 5, 10, 50 and 100 ppb were prepared by dilution. Under these conditions, a mean sensitivity of 119,000 cps Li⁷, 320,000 cps Y⁸⁹ and 190,000 cps for Tl²⁰⁵ and a precision between 5% and 10% was obtained.

4. Results and discussion

Contents and mean values for trace elements and REE in the samples (surficial sediments and cores) are shown in Table 1. Table 2 displays the sum of the total concentration of rare earth elements (Σ REE), light REE (LREE: La to Eu), heavy REE (HREE: Gd to Lu) and normalized (La/Gd)_{NASC} and (La/Yb)_{NASC} ratios of the analyzed samples and sediments from other fluvial and estuarine systems in the world. In order to avoid complication in the

variation of REE absolute contents due to natural abundance, normalization of REE values in North American Shale Composite (NASC) (Taylor and McLennan, 1985) has currently been used in the field of marine geochemistry.

4.1. Contents of trace elements and REE in surficial sediment

Sc average concentration in surficial sediments is 6.23 ppm, ranging from 2.46 to 10.93 ppm (Table 1). No significant variations in the content of this element among samples of the different estuary sectors have been observed, keeping between 6.92 and 4.92 ppm. The same is applied to Th, which mean concentration ranges from 5.68 to 3.30 ppm. Otherwise, Y average content is 16.28 ppm. The largest amounts are shown in sediments of zone 1, with a mean concentration of 19.72 ppm, with respect to 10.18 ppm in sediments of zone 3. Mean contents of these trace elements in surficial sediments are significantly lower than those observed in the Upper Continental Crust (UCC), where concentration is 11.00 ppm for Sc, 22.00 ppm for Y and 10.70 ppm for Th (Taylor and McLennan, 1985).

In contrast to the previous elements, Cu shows very high content in the surface sediments, with a mean of 1466 ppm, but reaching values over 2000 ppm in some samples (Table 1). These high concentrations of Cu are due to the inputs of the Odiel and Tinto rivers, which are strongly affected by acid mine drainage (AMD) (Borrego et al., 2002; Sainz et al., 2004).

In most of the samples REE values are significantly lower than those of NASC (Taylor and McLennan, 1985) and those described in sediments of other fluvial and estuarine systems (Kramer et al., 2002; Yang et al., 2002), where REE ranges from 136.4 to 186.6 ppm (Table 2).

Table 1
Trace and rare earth elements concentrations (in ppm) of surface sediments, core samples and NASC.

	Sc	Y	Cu	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Yb	Lu	Th
<i>Surface sediment samples</i>																	
<i>Zone 1</i>																	
H-1	9.59	18.80	1357	23.60	60.90	6.80	25.10	5.40	1.20	4.80	0.70	3.50	0.70	1.80	1.50	0.20	6.00
HP-1	5.14	12.10	697	19.30	49.30	5.30	19.60	4.00	0.80	3.70	0.50	2.50	0.40	1.20	1.00	0.10	5.20
HP-2	8.95	25.90	1648	30.30	76.50	8.60	32.50	6.80	1.50	6.40	0.90	4.60	0.90	2.30	1.80	0.30	5.70
HP-3	5.67	17.50	1267	24.60	62.70	6.90	26.60	5.40	1.20	4.90	0.60	3.50	0.60	1.70	1.40	0.20	6.00
HP-4	6.98	24.30	2111	23.70	63.00	7.50	29.20	6.60	1.40	6.40	0.90	4.70	0.90	2.30	1.80	0.30	5.50
Mean	6.69	19.72	1416	24.30	62.48	7.02	26.60	5.64	1.22	5.24	0.72	3.76	0.70	1.86	1.50	0.22	5.68
<i>Zone 2</i>																	
HO-1	6.31	19.00	1241	17.90	35.70	5.40	21.30	4.90	1.10	4.70	0.70	3.70	0.70	1.90	1.50	0.20	4.50
HO-2	10.93	37.70	306	28.40	97.80	8.90	34.30	8.00	1.70	7.90	1.10	5.80	1.10	2.80	2.30	0.30	6.50
HO-3	5.42	18.10	1284	20.20	46.90	6.00	23.80	5.80	1.10	5.30	0.70	3.90	0.70	1.90	1.60	0.20	4.30
HO-4	8.65	10.10	3690	17.00	34.90	4.70	17.20	3.70	0.80	3.20	0.40	2.40	0.40	1.10	0.90	0.10	4.80
HO-5	3.31	3.70	371	10.40	20.70	2.80	10.10	2.10	0.40	1.50	0.20	1.00	0.20	0.40	0.40	0.00	3.10
Mean	6.92	17.72	1378	18.78	47.20	5.56	21.34	4.90	1.02	4.52	0.62	3.36	0.62	1.62	1.34	0.16	4.64
<i>Zone 3</i>																	
HT-1	9.92	23.60	2522	24.90	46.90	7.10	27.40	6.00	1.40	5.60	0.80	4.20	0.80	2.20	1.80	0.30	5.70
HT-2	2.70	8.60	2387	9.40	17.20	2.40	9.30	2.00	0.40	1.90	0.30	1.40	0.30	0.80	0.70	0.10	1.90
HT-3	2.46	2.40	550	8.90	14.50	1.90	6.80	1.40	0.30	1.10	0.10	0.60	0.10	0.30	0.20	0.00	2.00
HT-4	4.59	6.10	1097	6.30	14.00	2.10	8.60	2.10	0.50	1.90	0.30	1.40	0.20	0.70	0.60	0.10	3.60
Mean	4.92	10.18	1639	12.38	23.15	3.38	13.03	2.88	0.65	2.63	0.38	1.90	0.35	1.00	0.83	0.13	3.30
Whole mean	6.23	16.28	1466	18.92	45.79	5.46	20.84	4.59	0.99	4.24	0.59	3.09	0.57	1.53	1.25	0.17	4.63
<i>Core samples</i>																	
<i>Core TT (depth in cm)</i>																	
TT-1 (0)	7.99	32.10	2529	42.70	81.00	9.40	36.50	7.90	1.80	7.50	1.00	5.40	1.10	2.90	2.40	0.40	5.50
TT-2 (10)	10.00	90.60	5712	58.40	68.70	9.50	36.70	8.20	2.00	9.10	1.40	8.00	1.80	5.10	4.20	0.70	5.20
TT-3 (20)	9.52	91.80	3892	127.90	273.40	26.70	106.20	22.00	5.00	18.60	2.40	11.50	2.20	5.70	4.20	0.60	11.30
TT-4 (30)	11.26	120.60	5197	101.00	161.40	19.90	80.00	17.30	4.00	16.30	2.30	12.30	2.70	7.20	5.70	0.90	9.10
TT-5 (40)	11.48	141.20	3576	198.40	431.00	60.20	235.80	36.30	8.10	29.10	3.60	17.10	3.30	8.20	6.20	1.00	17.30
TT-6 (50)	6.49	17.70	1677	15.00	27.10	4.10	16.20	3.70	0.90	3.90	0.60	3.00	0.60	1.70	1.30	0.20	3.80
Mean	9.46	82.33	3764	90.57	173.77	21.63	85.23	15.90	3.63	14.08	1.88	9.55	1.95	5.13	4.00	0.63	8.70
<i>Core OT (depth in cm)</i>																	
OT-1 (0)	7.06	24.30	2431	25.10	85.20	7.80	30.70	6.90	1.50	6.70	0.90	4.90	0.90	1.10	2.00	0.30	5.50
OT-2 (10)	10.37	127.30	3076	184.10	355.00	46.20	137.00	28.50	6.50	24.90	3.10	14.70	2.90	4.90	5.50	0.80	14.50
OT-3 (20)	9.61	120.60	2840	177.00	353.80	45.10	134.80	27.90	6.50	24.30	3.00	14.20	2.80	4.70	5.10	0.80	14.10
OT-4 (30)	11.49	162.50	4440	110.40	134.00	16.10	64.00	13.80	3.30	15.40	2.20	13.10	3.00	7.00	7.00	1.10	7.90
Mean	9.63	108.68	3197	124.15	232.00	28.80	91.63	19.28	4.45	17.83	2.30	11.73	2.40	4.00	4.90	0.75	10.50
NASC				32.00	73.00	7.90	33.00	5.70	1.24	5.20	0.85	5.20	1.04	3.40	3.10	0.48	

These data contrast with REE contents observed in dissolved phases of the estuary water, which are 10^3 higher than showed in common rivers. This is because in the mixing zone of the Tinto and Odiel river estuaries, the removal of REE from the water to the suspended particulate matter (SPM), which is originated from salt-induced coagulation and precipitation, does not occur (as in the case of unaffected estuaries), since the low pH values prevent particles from adsorbing REE (Elbaz-Poulichet and Dupuy, 1999).

4.2. Contents of trace elements and REE in cores

In core TT, Sc contents show values slightly higher than those found in surficial sediments, ranging from 6.49 to 11.48 ppm (Table 1). The highest concentrations are observed in the samples located at 30 and 40 cm depth (samples TT-4 and TT-5) with 11.26 and 11.48 ppm, respectively (Fig. 2A). The lowest values are observed in both the deepest (6.49 ppm, TT-6) and shallowest (7.99 ppm, TT-1) samples (Table 1, Fig. 2A). Y shows the same vertical evolution pattern as Sc (Fig. 2B). The highest contents are observed in samples located between 10 and 40 cm depth (Table 1, TT-2 to TT-5), exceeding 90 ppm.

In core OT, Sc and Y concentrations show a similar vertical pattern (Fig. 2A and B). Y content ranges from 120.60 to 162.50 ppm (Table 1) versus the average 16.23 ppm in surface sediments. In the case of Sc, variation is less significant, and its concentration ranging from 7.06 ppm on the surface, to 11.49 in the bottom sample (OT-4).

The highest Th contents are found in the intermediate samples of both cores (Fig. 2C), between 20 and 40 cm of core TT (samples TT-3 to TT-5) and between 10 and 20 cm of core OT (samples OT-2 and OT-3). In these samples, Th concentration exceeds 9 ppm

(Table 1), a much higher value than those obtained in surficial sediments, with an average concentration of 4.63 ppm.

Table 2

Average concentrations of total rare earth elements (RREE), light REE (LREE) (La to Eu), heavy REE (HREE) (Gd to Lu), L/H relation and normalized concentration ratios of $(La/Gd)_{NASC}$, $(La/Yb)_{NASC}$ in the surface sediments, study cores and other world rivers and estuarine sediments, Changjiang and Huanghe (Yang et al., 2002) and Po (Kramer et al., 2002).

	ΣREE	LREE	HREE	L/H	La/Gd	La/Yb
<i>Surface sediment samples</i>						
Zone 1						
H-1	134.4	123.0	13.2	9.3	0.8	1.6
HP-1	106.5	98.4	9.4	10.5	0.9	1.9
HP-2	171.0	156.2	17.1	9.1	0.8	1.6
HP-3	138.8	127.5	13.0	9.8	0.8	1.7
HP-4	146.5	131.5	17.3	7.6	0.6	1.3
Mean	139.4	127.3	14.0	9.3	0.8	1.6
Zone 2						
HO-1	97.7	86.3	13.4	6.5	0.6	1.2
HO-2	197.7	179.1	21.4	8.4	0.6	1.2
HO-3	120.1	107.7	14.3	7.5	0.6	1.3
HO-4	85.8	78.3	8.6	9.1	0.9	1.8
HO-5	49.7	46.5	3.7	12.7	1.1	2.9
Mean	110.2	99.6	12.3	8.8	0.8	1.7
Zone 3						
HT-1	127.0	113.6	15.6	7.3	0.7	1.3
HT-2	45.3	40.7	5.4	7.5	0.8	1.4
HT-3	36.0	33.8	2.4	13.8	1.4	3.8
HT-4	38.0	33.6	5.1	6.6	0.5	1.1
Mean	61.6	55.4	7.1	8.8	0.9	1.9
Whole mean	106.8	96.9	11.4	9.0	0.8	1.7
<i>Core samples</i>						
Core TT						
TT-1	200.0	179.3	20.7	8.7	0.9	1.7
TT-2	213.8	183.5	30.3	6.1	1.0	1.3
TT-3	606.5	561.3	45.2	12.4	1.1	3.0
TT-4	431.0	383.7	47.3	8.1	1.0	1.7
TT-5	1038.4	970.0	68.4	14.2	1.1	3.1
TT-6	78.3	67.0	11.3	5.9	0.6	1.1
Mean	428.0	390.8	37.2	9.2	1.0	2.0
Core OT						
OT-1	175.4	157.2	18.2	8.6	0.6	1.2
OT-2	816.5	757.3	59.3	12.8	1.2	3.3
OT-3	802.1	745.1	57.0	13.1	1.2	3.4
OT-4	346.9	296.6	50.3	5.9	0.7	0.9
Mean	535.2	489.1	46.2	10.1	0.9	2.2
Changjiang	186.6	168.3	18.3	9.2	1.1	1.5
Huanghe	148.1	132.9	15.2	8.7	1.0	1.4
Po	136.4	121.3	15.1	8.0	1.0	1.2

Cu concentration in the core samples ranges from 1677 to 5712 ppm (Table 1). The shallowest samples display values similar to those showed in surface sediments, with

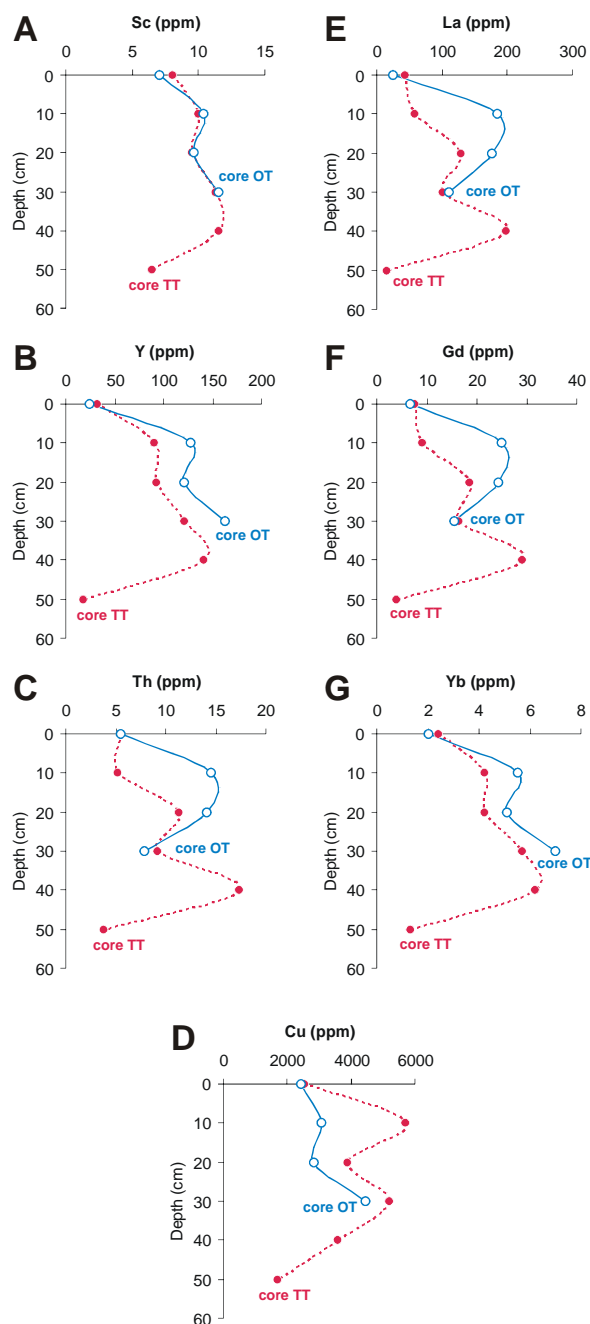


Fig. 2. Vertical evolution pattern of concentrations to the Sc, Y, Th, Cu, La, Gd and Yb in core TT (Tinto estuary) and core OT (Odiel estuary).

2529 ppm in core TT and 2431 ppm in core OT. The highest contents are observed in sample OT-4 (4440 ppm), and samples TT-2 and TT-4 (5712 ppm and 5197 ppm, respectively). In core OT, the vertical evolution of Cu shows a pattern similar to that shown by Sc and Y, and contrary to that of Th (Fig. 2A–D). The same happens in core

TT, where vertical evolution patterns for Cu and Th are the opposite, while those for Sc, Y and Cu show a greater similarity (Fig. 2A–D). This is consistent with the different provenance of the elements. So, Cu comes from fluvial inputs affected by acid mine drainage, while Th is associated with phosphogypsum wastes. Most of the phosphate rock commercially used contains small amounts of U, Th, Y and rare earth elements (Aly and Mohammed, 1999; Krea and Khalaf, 2000).

REE mean content in the studied cores is significantly higher than observed in surficial sediments. Thus, in core TT, all samples (except for the deepest one, TT-6) show concentrations higher than 200 ppm (Table 2). In core OT the sample with the lowest REE concentration is the surficial one (OT-1), with 175.4 ppm; while the rest of samples exceed 300 ppm (Table 2). If we observe the vertical evolution of La and Gd absolute concentrations in both cores (Fig. 2E and F), we can find a vertical pattern similar to that of Th and contrary to that shown by Cu (Fig. 2D). Similarly, the vertical evolution of Yb (Fig. 2G) shows the same pattern as Sc and Y.

4.3. Relationship between REE and trace elements in surficial sediments and cores

Fig. 3A–C shows Y/Sc, Th/Sc and Th/Y ratios for the surface sediment samples and the two cores studied. In Fig. 3A, it can be observed how Y/Sc ratio clearly allows distinguishing two groups of samples. A first group (1) is formed by the surface samples of the cores, the bottom sample of core TT (TT-5) and all samples of surficial sediments. The second group (2) is made up of the intermediate samples of core TT (TT-2 to TT-5) and all samples of core OT (OT-2 to OT-4), except for the surficial one. Samples of the latter group have high concentrations of Sc (> 8 ppm) and Y (> 90 ppm), as

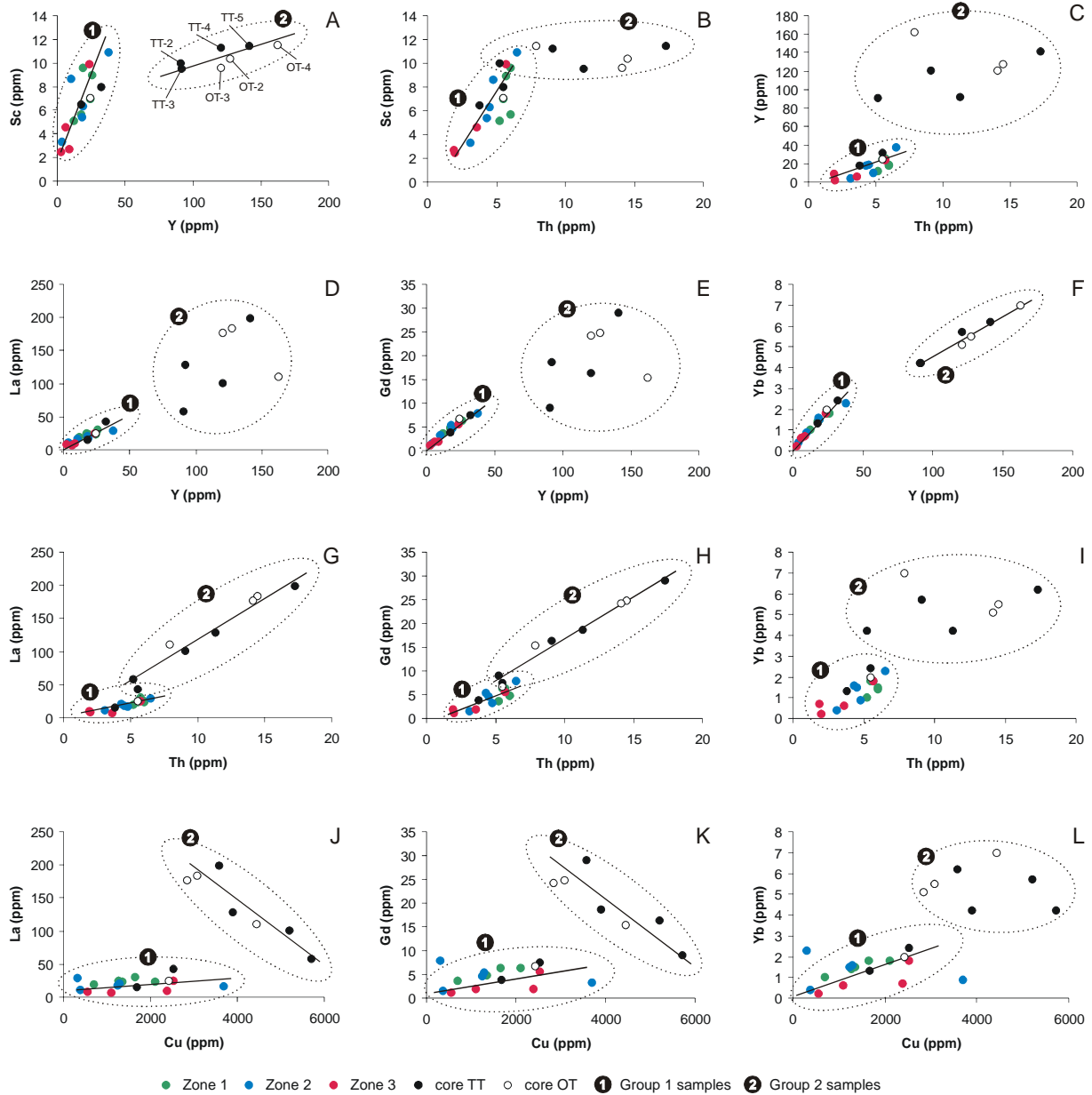


Fig. 3. Bivariate plots: A. Y/Sc, B. Th/Sc, C. Th/Y, D. Y/La, E. Y/Gd, F. Y/Yb, G. Th/La, H. Th/Gd, I. Th/Yb, J. Cu/La, K. Cu/Gd and L. Cu/Yb, of the surface sediments and cores samples.

compared to the rest of samples. In both groups Y/Sc ratios show a significant positive correlation, which indicates strong relationships between these two elements. This is consistent to that observed in the vertical evolution pattern of these elements in both cores.

In samples of the group 1, a clear positive correlation between Th/Sc and Th/Y can be observed, while for samples of the group 2 no relationship between these elements is

detected (Fig. 3B and C). This confirms the difference observed between the vertical evolution pattern of Th with respect to Sc and Y in the intermediate samples of the cores.

REE (La, Gd and Yb) vertical evolution patterns and their relationship with trace elements (Sc, Y, Cu and Th) are consistent with that observed in the ratio charts of these elements (Fig. 3D–L). In this way, the group made up of the surface sediment

samples (H, HP, HO and HT), the upper samples of both cores (TT-1 and OT-1) and the deepest sample of core TT (TT-6), show a positive correlation in the Y/La, Y/Gd, Y/Yb, Cu/La, Cu/Gd and Cu/Yb ratios (Fig. 3D–F and J–L). In this same group of samples, Th also shows a positive correlation with La, Gd and Yb (Fig. 3G–I). All this indicates that surface sediment samples have a strong level of association between Sc, Y and Cu with the groups of LREE (represented by La), MREE (Gd) and HREE (Yb).

A second group of samples made up of core OT samples, except for the surficial one, and intermediate samples of core TT, do not show any correlation between Y/La and Y/Gd (Fig. 3D and E). On the contrary, Cu/La and Cu/Gd ratios show a significant negative correlation (Fig. 3J and K). The relationship among Y and Yb, in these same samples, presents a clear positive correlation (Fig. 3F). However, although Th shows a significant positive correlation with La and Gd, there is no correlation in the Th/Yb ratios of this group of samples (Fig. 3G–I). This indicates that in the samples of the second group there is a strong level of association between Th and LREE and MREE, while Sc and Y are linked to HREE, as happened in the surficial sediments. The positive correlation between Th and LREE and MREE is consistent with that observed in phosphatic minerals of biogenic, authigenic and diagenetic origin, where a significant enrichment in LREE (Aly and Mohammed, 1999) and MREE (Hannigan and Sholkovitz, 2001) can be noticed.

4.4. NASC-normalized patterns, $(La/Gd)_{NASC}$ and $(La/Yb)_{NASC}$ ratios in surficial sediments and cores

Plots of NASC-normalized REE data of the surficial sediments (Fig. 4A–C) show a convex subparallel pattern with a slight

depletion in REE concentrations relative to NASC. This pattern is more evident in the inner samples of zone 2 (Odiel river mixing zone) and zone 3 (Tinto river mixing zone) (Fig. 4B and C). Most samples show MREE enrichment relative to LREE and HREE, and a negative Ce anomaly can also be observed in many sediments of zones 2 and 3. Conversely, sediments of zone 1 (subsystem of Punta Umbría and Padre Santo Channel) show a slight positive Ce anomaly (Fig. 4A), as is the case of sample HO-2 (zone 2).

Mean value for $(La/Gd)_{NASC}$ is 0.8, lower than those for other fluvial and marine systems that ranging from 1.0 to 1.1 (Table 2). On the contrary, values for $(La/Yb)_{NASC}$ ratios of the sediments are higher than those of the above mentioned systems, with a mean value of 1.7 that contrast to 1.2 and 1.5, respectively (Table 2). This indicates a relative depletion of LREE in respect to MREE as well as LREE enrichment in respect to HREE.

Contrary to what observed in surficial sediments, samples of cores OT and TT show significant enrichment in REE concentrations related to NASC (Fig. 4D and E), except for the surficial samples of both cores (samples OT-1 and TT-1) and the deepest sample of core TT (TT-6), that show contents close to NASC.

In core OT, the top sample shows a similar pattern to that of surficial sediments, with a slight enrichment in LREE and MREE concentrations relative to HREE (Fig. 4D). In the same way, $(La/Gd)_{NASC}$ and $(La/Yb)_{NASC}$ ratios for this sample display values similar to them (0.6 and 1.2, respectively). Plots of NASC-normalized REE data of the intermediate samples located between 10 and 20 cm depth (samples OT-2 and OT-3), show a clear LREE- and MREE-enriched pattern in respect to HREE. Conversely, the bottom sample of this core (OT-4) shows a convex subparallel pattern with a slight depletion in LREE concentration relative to HREE. In

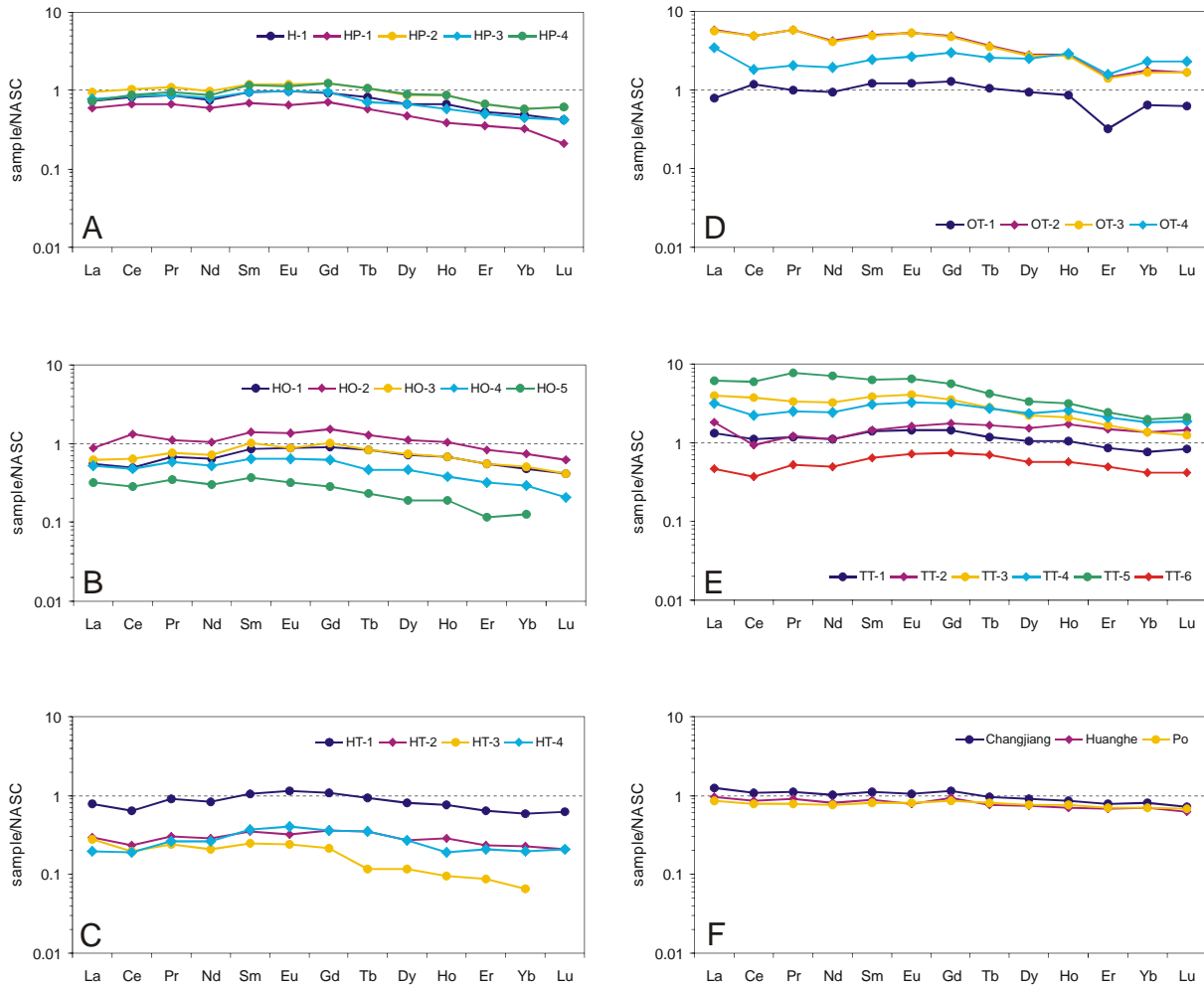


Fig. 4. NASC-normalized REE patterns: A. Zone 1 samples, B. Zone 2 samples, C. Zone 3 samples, D. Core OT samples (Odiel estuary), E. Core TT samples (Tinto estuary) and F. Sediments of the other world rivers and estuarine sediments, Changjiang and Huanghe (Yang et al., 2002) and Po (Kramer et al., 2002).

this sample, the $(La/Yb)_{NASC}$ ratio value is 0.9, lower than those observed for surficial sediments and other fluvial and estuarine systems (Table 2) (Fig. 4F). All this indicates a relative depletion of LREE in respect to HREE, in this sample.

In core TT, the top sample (TT-1) shows a NASC-normalized pattern (Fig. 4E) and $(La/Gd)_{NASC}$ and $(La/Yb)_{NASC}$ ratios (0.9 and 1.7, respectively) similar to those of the surficial sediments. Intermediate samples TT-3 and TT-5 display a clear LREE- and MREE-enriched pattern in respect to HREE, as happened with those intermediate ones of core OT. $(La/Gd)_{NASC}$ and $(La/Yb)_{NASC}$ ratios for these samples show positive LREE

anomalies in respect to MREE and, especially, to HREE, reaching values of 1.1 and 3, respectively.

The positive anomalies in LREE and MREE concentrations observed in the intermediate levels of the cores are due to direct releasing of phosphogypsum wastes to the estuary, which was carried out between 1968 and 1998. Since 1998, phosphogypsum residue is currently stored into impermeable impoundments and the acid water associated with these wastes is recycled to prevent it from reaching the estuary. These actions implemented by industries in order to fulfill regional government regulations have succeeded in

diminishing the impact of these wastes. This is consistent with what is observed in samples of both the surficial sediments and the top samples of the cores.

5. Conclusions

Sc, Y and Th mean concentrations in surficial sediments of the Ria of Huelva are lower than those presented in the UCC. Conversely, the mean concentration of Cu in these sediments is very high, and is caused by inputs of the Odiel and Tinto Rivers, affected by acid mine drainage. Σ REE, LREE and HREE show lower contents than those observed in other rivers and estuaries.

The samples of two cores placed in the estuary show a significant increase on Sc, Y, Th and Cu concentrations at the intermediate levels, between 10 and 40 cm depth. The vertical evolution pattern of Sc, Y and Cu is rather similar, and contrary to that shown by Th. This is consistent with the different origins of these elements. Thus, Cu comes from the acid mine drainage contributed by the Odiel and Tinto Rivers, and Th is related to phosphogypsum wastes.

Σ REE concentrations in the cores are higher than those shown by surficial sediments. The vertical evolution of LREE and MREE contents show the same pattern as Th, while HREE display the same evolution as Sc and Y. In the same way, Th/La and Th/Gd ratios for the samples of the intermediate levels of both cores show a clear positive correlation which is different to that observed in the surficial samples. Plots of NASC-normalized REE data of the surface sediments show a convex subparallel pattern with a slight depletion in REE concentrations relative to NASC. Most samples display MREE enrichment relative to LREE and HREE. Conversely, the samples of the intermediate levels of both

cores show significant enrichment in REE contents in respect to NASC and very high levels in the $(La/Gd)_{NASC}$ and $(La/Yb)_{NASC}$ ratios. These anomalies in the fractionation patterns originated by relative enrichments in LREE and MREE are related to the presence of high Th concentrations, caused by fertilizer industrial wastes between 1968 and 1998, which used phosphorite as source material. In contrast, the sediments deposited in previous and subsequent periods show slight enrichment in MREE and NASC-normalized convex subparallel pattern.

Acknowledgements

Financial support in this research by DGCICYT National Plan, project REN2002-03979 and Andalusia Regional Government (PAI) and group RNM-276, is greatly appreciated.

References

- Borrego, J., 1992. Sedimentología del estuario del río Odiel (Huelva, SO España). Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla, 296 pp.
- Alcaraz Peregrina, J.M., Martínez-Aguirre, A., 2001. Natural radioactivity in groundwaters around a fertilizer factory complex in South of Spain. *Applied Radiation and Isotopes* 55, 419–423.
- Aly, M.M., Mohammed, N.A., 1999. Recovery of lanthanides from Abu Tartur phosphate rock, Egypt. *Hydrometallurgy* 52, 199–206.
- Arocena, J.M., Rutherford, P.M., Dudas, M.J., 1995. Heterogeneous of trace elements and fluorine in phosphogypsum by-product. *Science of the Total Environment* 162, 149–160.
- Åström, M., 2001. Abundance and fractionation patterns of rare earth elements in streams affected by acid sulphate soils. *Chemical Geology* 175, 249–258.
- Bolivar, J.P., Garcia-Tenorio, R., Vaca, F., 2000. Radioecological study of an estuarine system located in the south of Spain. *Water Research*

- 34, 2941–2950.
- Bolivar, J.P., García-Tenorio, R., Mas, J.L., Vaca, F., 2002. Radioactive impact in sediments from an estuarine system affected by industrial wastes releases. *Environment International* 27 (8), 639–645.
- Borrego, J., Morales, J.M., de la Torre, M.L., Grande, J.A., 2002. Geochemical characteristic of heavy metal pollution in surface sediments of the Tinto and Odiel river estuary (southwestern Spain). *Environmental Geology* 41, 785–796.
- Carro, B., 2002. Sedimentación reciente en el estuario del Río Tinto. Trabajo de Investigación. Universidad de Huelva, p. 137.
- Davis Jr., R.A., Welty, A.T., Borrego, J., Morales, J.A., Pendón, J.G., Ryan, J.G., 2000. Rio Tinto estuary (Spain): 5000 years of pollution. *Environmental Geology* 39, 1107–1116.
- Elbaz-Poulichet, F., Dupuy, C., 1999. Behaviour of rare earth elements at the freshwater-seawater interface of two acid mine rivers: the Tinto and Odiel (Andalucía, Spain). *Applied Geochemistry* 14, 1063–1072.
- Elbaz-Poulichet, F., Morley, N.H., Cruzado, A., Velasquez, Z., Achterberg, E.P., Braungardt, C.B., 1999. Trace metal and nutrient distribution in an extremely low Ph (2.5) river-estuarine system, the Ría de Huelva (south-west Spain). *Science of the Total Environment* 227, 73–83.
- Elbaz-Poulichet, F., Dupuy, C., Cruzado, A., Velasquez, Z., Achterberg, E.P., Braungardt, C.B., 2000. Influence of sorption processes by iron oxides and algae fixation on arsenic and phosphate cycle in an acidic estuary (Tinto river, Spain). *Water Research* 34, 3222–3230.
- Grande, J.A., Borrego, J., Morales, J.A., 2000. A study of heavy metal pollution in the Tinto–Odiel estuary in southwestern Spain using factor analysis. *Environmental Geology* 39, 1095–1101.
- Hannigan, R.E., Sholkovitz, E.R., 2001. The development of middle rare earth element enrichments in freshwaters: weathering of phosphate minerals. *Chemical Geology* 175, 495–508.
- Kramer, K.J.M., Groenewoud, H., Dorten, W., Kramer, G.N., Muntaun, H., Quevauvillert, Ph., 2002. Certified reference materials for the quality control of rare earth element determinations in the environment. *Trends in Analytical Chemistry* 21, 762–773.
- Krea, M., Khalaf, H., 2000. Liquid–liquid extraction of uranium and lanthanides from phosphoric acid using a synergistic DOPPA–TOPO mixture. *Hydrometallurgy* 58, 215–225.
- Leblanc, M., Morales, J.A., Borrego, J., Elbaz-Poulichet, E., 2000. 4,500-Years-old mining pollution in southwestern Spain: long-term implications for modern mining pollution. *Economic Geology* 95, 655–662.
- Leybourne, M.I., Goodfellow, W.D., Boyle, D.R., Hall, G.M., 2000. Rapid development of negative Ce anomalies in surface waters and contrasting REE patterns in groundwaters associated with Zn–Pb massive sulphide deposits. *Applied Geochemistry* 15, 695–723.
- López-González, 2002. Descripción e interpretación de las facies deposicionales del sector interno en el Estuario del río Odiel. Trabajo de Investigación. Universidad de Huelva, p. 124.
- McLennan, S.M., 1989. Rare earth elements in sedimentary rock: influence of provenance and sedimentary processes. In: B.R. Lipin, G.A. Mckay (Eds.), *Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements*, pp. 169–200.
- 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, south-western Spain. *Environmental Geology* 34, 270–278.
- Sainz, A., Grande, J.A., de la Torre, M.L., 2004. Characterisation of heavy metal discharge into the Ria of Huelva. *Environment International* 30, 557–566.
- Sholkovitz, E., 1992. Chemical evolution of rare earths elements: fractionation between colloidal and solution phases of filtered river water. *Earth and Planetary Science Letters* 114, 77–84.
- Taylor, S.R., McLennan, S.M., 1985. *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*. Blackwell, Oxford, p. 307.
- Van Geen, A., Adkins, J.F., Boyle, E.A., Nelson,

C.H., Palanques, A., 1997. A 120 yr. record of widespread contamination from mining of the Iberian pyrite belt. *Geology* 25, 291–294.
Yang, S.Y., Jung, H.S., Choi, M.S., Li, C.X., 2002.

The rare earth element compositions of the Changjiang (Yangtze) and Huanghe (Yellow) river sediments. *Earth and Planetary Science Letters* 201, 407–419.

CAPÍTULO X

Conclusiones

CONCLUSIONES

A lo largo de esta memoria se han combinado las características sedimentarias y geoquímicas de los sedimentos de un sistema estuarino donde tienen lugar procesos de mezcla singulares, que han permitido evaluar el comportamiento de determinados elementos químicos y su utilidad como indicadores de cambios en las condiciones ambientales. La metodología empleada para evaluar el comportamiento de los elementos químicos estudiados, ha demostrado ser la adecuada para establecer la relación entre los procesos y productos sedimentarios permitiendo identificar, en cada caso, los trazadores más adecuados para la caracterización de los cambios ambientales acaecidos a lo largo de la evolución del estuario.

La principal aplicación de los resultados obtenidos en esta memoria de Tesis es el estudio del registro sedimentario tanto de sistemas de interacción fluvio-marina como de características extremas, afectados por aguas ácidas con altos contenidos en metales.

De forma general, las principales conclusiones obtenidas a lo largo de esta Tesis han sido las siguientes:

I. El depósito de sedimentos finos en el estuario de los ríos Tinto y Odiel está asociado con los procesos de floculación y decantación que se producen en las zonas de mezcla salina y neutralización ácida. El desplazamiento de la zona con mayor contenido en material fino está relacionado con la diferente posición de las zonas de mezcla, de tal forma que se situará en posiciones más externas en invierno y más internas en verano.

II. La relación entre el carbono orgánico y el azufre presenta un buen grado de

correlación estacional en los periodos correspondientes al invierno y al verano, siendo menor en otoño e inexistente en primavera. Estas relaciones indican que el estuario presenta condiciones marinas normales (2,05), que pueden variar a euxínicas o semi-euxínicas (0,5–1,5) estacionalmente, como consecuencia de la precipitación de sulfato disuelto en las aguas fluviales debido a una alta tasa de evaporación.

III. Los patrones de fraccionamiento de tierras raras en los sedimentos superficiales del estuario de los ríos Tinto y Odiel varían en función de la interacción entre los procesos de mezcla salina, característicos de todos los estuarios, y los de neutralización ácida, originados como consecuencia de la extremada acidez ($\text{pH} < 3,5$) de las aguas fluviales. La combinación de estos procesos con el alto contenido en Fe y metales pesados del sistema, ha permitido establecer 3 patrones de fraccionamiento derivados del comportamiento anómalo que presentan las REE ligeras en comparación con sistemas no afectados por drenaje ácido. Estos patrones se relacionan con las zonas de mezcla del estuario y pueden identificarse a lo largo del registro sedimentario, por lo que son uno de los principales indicadores de los cambios en las condiciones ambientales del sistema.

IV. El estudio del fraccionamiento de metales en los sedimentos es una herramienta de gran interés para evaluar el grado de contaminación de sistemas acuáticos. La distribución en diferentes fases intercambiables de los metales asociados a los sedimentos superficiales del estuario, ha mostrado que el principal mecanismo de *scavenging* de metales está relacionado con la precipitación de oxi-hidróxidos de Fe

durante los procesos de mezcla estuarina. Este mecanismo, unido a extremada acidez de las aguas, favorece la redistribución de los metales asociados a fases lábiles (Cu, Zn, Pb, Cd) por todo el sistema, mientras que aquellos asociados a fases residuales (Pb, As), a pesar de estar en concentraciones elevadas, no constituyen un peligro para los ecosistemas presentes en el estuario y zonas adyacentes.

V. El estudio integrado de las facies y características geoquímicas del registro sedimentario del estuario del río Tinto, ha permitido delimitar los procesos de mezcla salina y neutralización ácida. El desplazamiento hacia las zonas más externas del estuario de estos procesos, junto con los de *scavenging* sobre oxi-hidróxidos de Fe y arcillas responsables de la acumulación y distribución de metales y REE, se debe a la disminución del prisma de marea y al aumento relativo del volumen de las descargas fluviales, como consecuencia de la progresiva colmatación del sistema. Por el contrario, la disminución del pH en las zonas internas del sistema ha favorecido la presencia de metales y REE en disolución, y su empobrecimiento tanto en la materia en suspensión como en los sedimentos de naturaleza fluvial.

VI. La aplicación de los diferentes indicadores ambientales estudiados, ha permitido caracterizar la evolución holocena del estuario en relación con la procedencia de las principales fuentes de aporte sedimentario. Durante la etapa transgresiva inicial (última pulsación de la transgresión Flandriense), tiene lugar el depósito de sedimentos procedentes de la erosión del propio valle fluvial, que van siendo

reemplazados por materiales procedentes de las formaciones Neógeno-Cuaternarias a medida que el nivel del mar se estabiliza. La presencia de una elevada concentración de elementos traza asociados a minerales pesados en una facies arenosa rica en fauna marina, ha permitido identificar un evento de alta energía durante este periodo. La última etapa de relleno se caracteriza por el depósito de sedimentos con concentraciones anómalas de metales relacionados con los procesos de drenaje ácido, de origen natural y antrópico, procedentes de las cuencas de drenaje de los ríos Tinto y Odiel.

VII. Los indicadores que se han ido estudiando a lo largo de la memoria, han permitido identificar en los sedimentos del estuario los dos principales problemas de contaminación del sistema. Por un lado, la asociación de Th con las LREE y MREE, se relaciona con niveles en los que el vertido y lixiviación de fosfoyesos ha sido la principal fuente de contaminación, mientras que la relación del Cu con las HREE, Y y Sc, se debe a la mayor influencia de los procesos de drenaje ácido durante el depósito de los sedimentos.

VIII. La relación establecida entre las características sedimentarias, el contenido en metales y el fraccionamiento de REE, se ha mostrado como un indicador de gran utilidad en el establecimiento de los posibles cambios en las condiciones ambientales. Estas variaciones están relacionadas tanto con los procesos de contaminación, como con la evolución natural de sistemas sedimentarios de interacción fluvio-marina afectados por drenaje ácido o de características extremas.

Me gustan mis errores,
no quiero renunciar a la libertad deliciosa de equivocarme

Chaplin



Departamento de Geología
Universidad de Huelva

