



Mineralogía y aspectos geoquímicos de los sedimentos actuales del río Odiel (Huelva)

Mineralogy and geochemical features of the recent sediments in the Odiel river (Huelva)

REQUENA, A. A., CLAUS, F. L. y FERNANDEZ-CALIANI, J. C.

Los componentes mineralógicos fundamentales de los sedimentos actuales del río Odiel son: cuarzo, feldespatos y filosilicatos. La asociación illita-clorita-caolinita refleja el carácter esencialmente detrítico heredado de los minerales de la arcilla. Por otra parte, la asociación de minerales pesados muestra la influencia de diferentes áreas fuentes.

El Odiel está extremadamente contaminado por metales pesados. La proximidad de importantes centros mineros de la Faja Pirítica tiene una gran incidencia sobre la concentración y distribución de Fe, Cu, Pb, Zn y Mn.

Los sedimentos del estuario presentan algunas diferencias mineralógicas y geoquímicas importantes con respecto a los sedimentos típicamente fluviales.

Palabras clave: Mineralogía, Metales Pesados, Sedimentos Actuales, Río Odiel, Huelva.

The mineralogical composition and the heavy metals content of recent sediments in the Odiel river have been investigated. Quartz, feldspar and phyllosilicates are the major constituents of the bulk sample. The illite-chlorite-kaolinite assemblage shows the inherited detrital character of the clay minerals. On the other hand, the heavy mineral associations indicate source areas.

The river is very polluted by heavy metals. The proximity of important mining centres has a strong influence on the concentration and distribution of Fe, Cu, Pb, Zn and Mn.

The estuarine sediments studied have some mineralogical and geochemical features which are different from that of typical river sediments.

Key words: Mineralogy, Heavy Metals, Recent Sediments, Odiel River, Huelva.

INTRODUCCION

El río Odiel nace a 700 m de altitud en la Sierra de Aracena (Sierra Morena Occidental), recorre de NE a SO la provincia de Huelva hasta su confluencia con el Odraque (principal tributario) y, posteriormente, toma la dirección N-S para desembocar junto con el río Tinto en el litoral atlántico, formando un amplio estuario: la ría de Huelva.

La red fluvial es dendrítica, con algunos tramos netamente encajados a través de una orografía definida por cerros alomados de escasa altura y suaves pendientes. El río tiene una longitud de 121 Km y un gradiente longitudinal relativamente fuerte. La cuenca del Odiel drena una superficie de 2.620 Km², constituida por materiales ígneos y metamórficos en la cabecera, por las rocas volcánicas y sedimentarias de la Faja Pirítica en el curso medio, y por los materiales detríticos neógenos y cuaternarios que conforman el estuario (Fig. 1). El balance litológico de la cuenca hidrográfica se presenta en el cuadro I.

El Odiel discurre por una de las provincias metalíferas más importantes de Europa, con grandes yacimientos de piritita y sulfuros masivos de metales básicos (Cu-Pb-Zn). El río está afectado por las actividades mineras que se desarrollan en su cuenca desde hace siglos. En el pasado, se aprovecharon sus aguas para beneficiar el mineral por cementación artificial y se abandonaron en sus márgenes abundantes escombreras, diques de estériles y morrongos (cenizas de piritita tostada al aire libre). Actualmente, el agua es ácida y ferruginosa, de color rojizo, como consecuencia del lavado de estas labores mineras.

El estuario también está sometido a una fuerte presión ambiental, a pesar de ser una importante zona húmeda costera («Marismas del Odiel»), debido a los vertidos y otras actividades antrópicas del complejo industrial de Huelva. Según la Agencia de Medio Ambiente (AMA, 1989), al río Odiel se vierten tres Tm/día aproximadamente de metales pesados.

Cuenca (Km²)

• Macizo de Aracena (Precámbrico-Ordovícico)	
Pizarras, filitas, esquistos, calizas, gneises, dolomías, cuarcitas.....	68
• Granitoides hercínicos	
Rocas plutónicas ácidas y básicas.....	157
• Faja Pirítica (Devónico-Carbonífero)	
Grupo Culm: pizarras y grauwacas.....	974
Complejo volcanosedimentario.....	512
Grupo de Pizarras y Cuarcitas.....	382
• Depresión del Guadalquivir (Neógeno-Cuaternario)	
Arenas, gravas, limos y arcillas.....	528
TOTAL	2.621 Km ²

CUADRO I. Balance litológico de la cuenca hidrográfica del río Odiel (modificado de IGME, 1974).

Algunos datos sobre la influencia de la minería y la industria en la contaminación del río Odiel se pueden encontrar en CANTO y PEREZ AZUARA (1981) y BORREGO y PENDON (1988).

Con este trabajo se pretende conocer la composición mineralógica y el contenido en metales pesados de los sedimentos que se están depositando actualmente, establecer un esquema de evolución espacial y determinar el origen y la naturaleza del ámbito alimentador o área fuente.

MATERIAL Y METODOS EMPLEADOS

Se han establecido 7 puntos de muestreo en confluencias, meandros y ensanchamientos locales del cauce. Los materiales estudiados son arenas y limos, con menor proporción de arcillas y fueron recogidos de depósitos típicamente aluviales, excepto las muestras de R-6 y R-7. Estas muestras proceden del estuario fluvial y estuario alto respectivamente, según la diferenciación en subambientes sedimentarios de la ría de Huelva (BORREGO, 1988). En todos los casos se tomó una capa de 3 cm de los sedimentos más superficiales, para su análisis químico y mineralógico (Fig. 2).

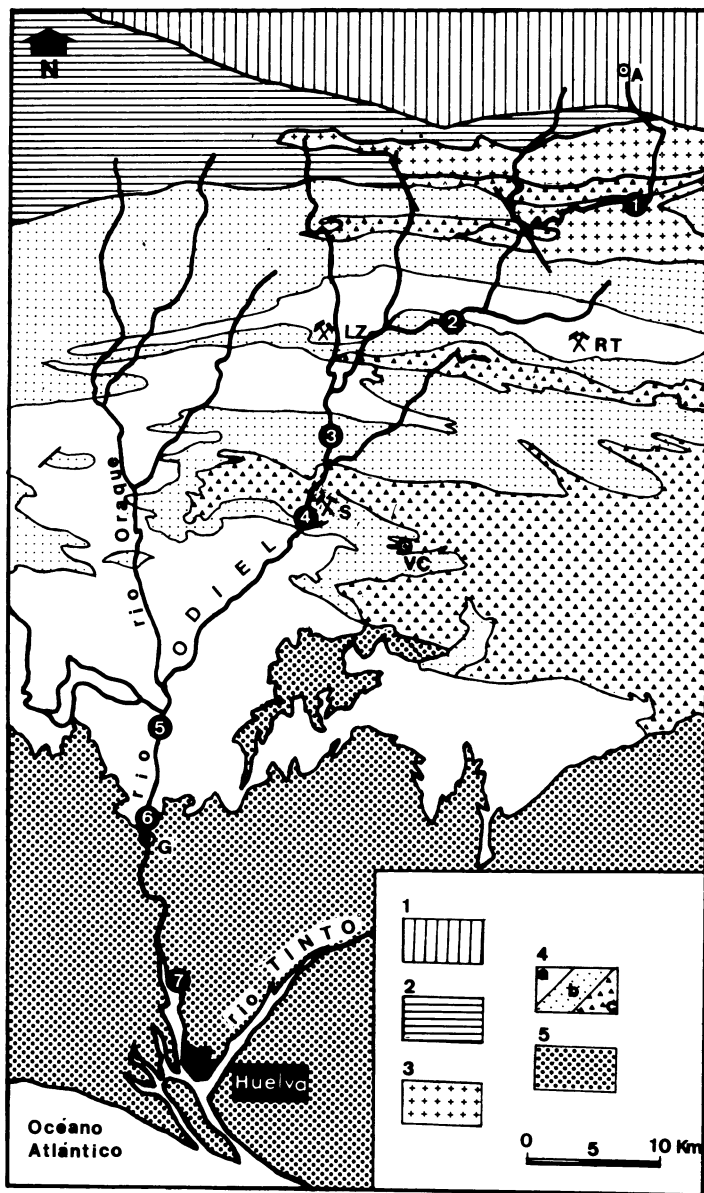


Fig. 1. Esquema geológico de la cuenca hidrográfica del río Odiel (basado en ENADIMSA, 1985), y localización de las muestras estudiadas.

1: Macizo de Aracena; 2: Grupo «Pulo do Lobo»; 3: Granitoides hercínicos; 4: Faja Pirítica (a: Grupo Culm; b: Complejo Volcanosedimentario; c: Grupo de Pizarras y Cuarcitas); 5: Depresión del Guadalquivir.

Localidades: A = Aracena; VC = Valverde del Camino; G = Gibraleón.

● = Puntos de muestreo.

⚒ = Zonas mineras (RT = Riotinto; LZ = La Zarza; S = Sotiel).

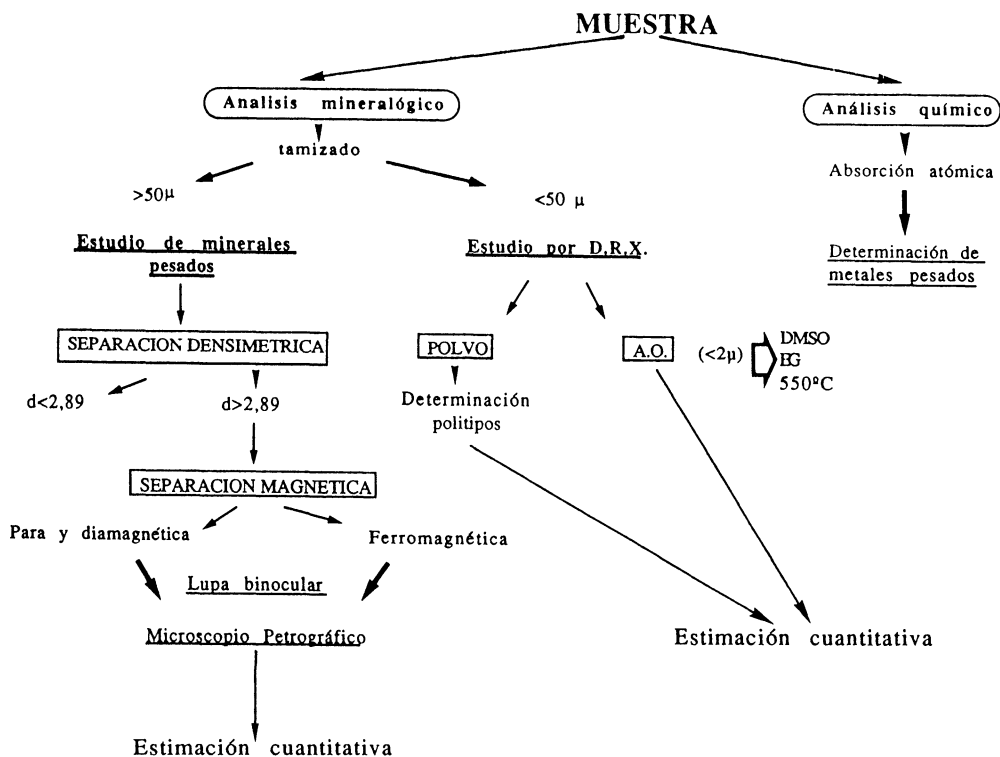


Fig. 2. Diagrama de flujo metodológico.

Los metales pesados analizados mediante espectrofotometría de absorción atómica son: Cu, Pb, Zn, Fe, Mn, Cr, Ni y V.

La composición mineralógica de la muestra global fue determinada por difracción de rayos-X (método de polvo), con un equipo Philips PW 1130/90, microprocesador PW 1710, empleando radiación $K\alpha$ de Cu y una velocidad de exploración de $2^\circ/\text{minuto}$. La fracción arcilla ($< 2\phi$), separada por suspensión, fue analizada con la misma técnica sobre agregado orientado, usando una velocidad de exploración de $1^\circ/\text{minuto}$. Sobre los agregados orientados se realizaron tratamientos adicionales (solvatación con etilenglicol y dimetilsulfóxido, y calentamiento a 550°C) para la caracterización de los minerales de la arcilla.

La estimación cuantitativa de las fases

minerales se efectuó por el método de los poderes reflectantes, siguiendo las recomendaciones de POZZUOLI *et al.* (1972).

En cuanto a los parámetros de las micas, el índice de cristalinidad se ha determinado mediante el método de KUBLER (1968); el índice de fengitización por la relación de intensidades basales $I(004)/I(002)$; el índice de paragonitización a partir de la ecuación de GUIDOTTI (1974), y el espaciado basal sobre la reflexión (0,0,10) usando el cuarzo de las muestras como standard interno. El politipismo de las micas se estudió en difractogramas de polvo, según el método de MAXWELL y HOWER (1967), y el de las cloritas comprobando las reflexiones características de cada politipo recogidas por HAYES (1970).

La fracción pesada se obtuvo por separa-

ción densimétrica con bromoformo y fue estudiada mediante observación con lupa binocular y por microscopía de luz transmitida.

MINERALOGIA

El cuarzo, los feldespatos y los filosilicatos son los componentes fundamentales de los sedimentos. La figura 3 muestra el contenido y la distribución espacial de estos minerales a lo largo del curso fluvial.

El cuarzo es el componente mayoritario en todos los puntos muestreados, aunque es más abundante en el estuario, donde alcanza el 80 % de la muestra total. Por el contrario, los menores contenidos se observan en la cabecera del río, con valores próximos al 50 %. Los feldespatos aparecen en proporciones más bajas (10-40 %) y tienden a disminuir hacia la desembocadura. Los filosilicatos más comunes son micas, cloritas y caolinita. Sus contenidos varían entre el 10 % de los sedimentos silíceos del Bajo Odiel, o de las arenas cuarzo-feldespáticas de la cabecera, y el 20 % de algunos depósitos aluviales del curso medio. Además, hay que se-

ñalar la presencia de halita y de yeso en el estuario. Este sulfato también aparece en las muestras R-3 y R-5.

Fracción arcilla

La fracción fina (Cuadro II) está básicamente constituida por micas y cloritas, con cierta proporción de caolinita y algunos indicios de esmectitas y/o interestratificados de illita y de clorita con una fase hinchable (esmectita o vermiculita).

La mica es el filosilicato mayoritario, en todos los casos representa más del 50 % de la fracción arcilla. De acuerdo con la relación media de intensidades basales ($0,81 \pm 0,03$), se trata de micas dioctaédricas de composición moscovítica con un grado de fengitización ($Al/Fe + Mg$) muy bajo o nulo. El politipo 2M está presente en todas las muestras en porcentajes próximos al 100 %, aunque también se ha detectado el politipo 1Md correspondiente a verdaderas illitas. El espaciado basal $d(0,0,10)$ de las micas oscila entre 1,994 en los sedimentos del estuario y 1,998 en la muestra R-1, observándose una tendencia decreciente

	Muestra global			Fracción <2 μ				Parámetros de las micas					
	Qz	Fd	Filos.	Il	Cl	K	Sm-In	IK	IF	IP	$d(0,0,10)$	2M1 (%)	
R-1	50	40	10	85	10	*	*	1,6	0,78	0,5	1,998	100	
R-2	70	20	10	65	30	*	*	1,6	0,79	0,1	1,998	100	
R-3	70	15	15	60	35	*	-	2,0	0,86	0,2	1,997	100	
R-4	60	30	10	65	30	*	*	1,7	0,86	0,5	1,998	90	
R-5	65	15	20	60	25	10	*	2,0	0,82	0,2	1,997	95	
R-6	75	10	15	55	20	25	-	1,8	0,77	0,0	1,995	100	
R-7	80	10	10	70	15	15	-	1,4	0,82	0,2	1,994	100	

Qz = Cuarzo, Fd = Feldespatos, Filos. = Filosilicatos, Il = Illita, Cl = Clorita, K = Caolinita, Sm-In = Esmectitas/Interestratificados, - = no determinado, * = indicios.

IK = Índice de cristalinidad de Kubler, IF = Índice de fengitización, IP = Índice de paragonitización.

CUADRO II. Mineralogía de la muestra global y de la fracción arcilla, y parámetros cristaloquímicos de las micas deducidos por DRX.

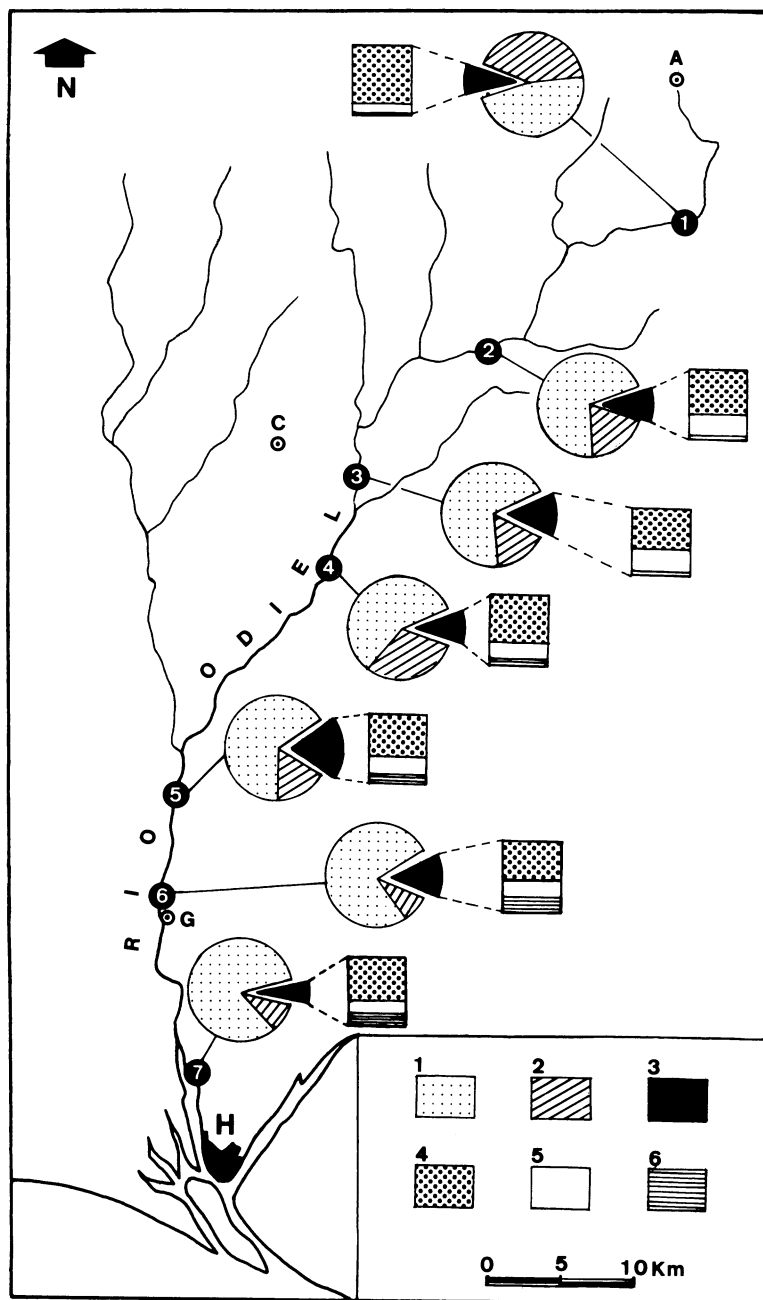


Fig. 3. Composición mineralógica de la muestra global y de la fracción $< 2\mu$ de los sedimentos actuales del río Odiel.

1 = cuarzo; 2 = feldespatos; 3 = filosilicatos; 4 = illita; 5 = clorita; 6 = caolinita $\pm$ es-mectitas $\pm$ interestratificados.

H = Huelva; G = Gibraleón; C = Calañas; A = Aracena.

aguas abajo. El índice de paragonitización o grado de sustitución de cationes alcalinos interlaminares ($\text{Na}/\text{Na} + \text{K}$) es variable hasta 0.5. Las illitas-moscovitas están bien cristalizadas. El índice de Kubler es inferior a 2,0 y su distribución no es homogénea, si bien se aprecia una mayor cristalinidad en los sedimentos del estuario.

La clorita se encuentra en todas las muestras estudiadas, siendo más abundante en el curso medio. Presenta una buena cristalinidad y normalmente es un politipo IIb, mas no se descarta la presencia de clorita Ia y de interstratificados clorita-vermiculita o clorita-esmectita.

La caolinita, las esmectitas e interstratificados sólo aparecen como indicios o en bajos porcentajes que no han permitido calcular sus parámetros. No obstante, se observa un aumento de caolinita hacia la desembocadura.

Fracción pesada

La fracción pesada representa una proporción variable entre 5 y 15 % de la muestra total. Está constituida principalmente por óxidos e hidróxidos de hierro (magnetita, limonita, goethita y hematites) y de titanio (ilmenita y rutilo), sulfuros (pirita y galena), anfíboles (hornblenda), micas, turmalina, zircón, esfena, apatito y minerales típicos de metamorfismo (andalucita, sillimanita, distena, epidota, granate, etc.). El cuadro III recoge una estimación de la abundancia y la distribución de estos minerales.

La magnetita se presenta en octaedros o en fragmentos subredondeados, de color gris oscuro a negro. Algunos granos están martitizados. Generalmente está acompañada por bolas magnéticas de dimensiones comprendidas entre 125 y 375 μ , siendo más frecuentes las de menor tamaño.

La ilmenita aparece en granos aplanados pseudohexagonales o de forma irregular con los bordes redondeados. A veces, está parcialmente transformada a leucoxeno.

Muestras Mineral	Muestras						
	R-1	R-2	R-3	R-4	R-5	R-6	R-7
MAGNETITA	•	••	•	•	•	••	•
ILMENITA	•	•	•	•	•	•	•
PIRITA	-	••	••	••	•	•	•
GALENA	-	•	-	•	-	-	-
HEMATITES	•	•	••	•	•	•	•
LI-MONITA	•	••	•	••	•	••	•
GOETHITA	-	•	•	••	•	•	•
BIOTITA	••	•	•	-	•	•	•
MOSCOVITA	•	•	•	•	•	•	•
ANDALUCITA	••	•	••	•	•	•	•
HORNBLENDA	•••	•••	••	••	••	••	••
EPIDOTA	•	•	•	•	•	•	•
SILLIMANITA	•	•	•	•	•	-	•
DISTENA	•	•	•	-	•	-	-
TURMALINA	•	•	•	•	•	•	•
GRANATE	•	•	•	-	-	-	-
ZIRCON	•	•	•	•	-	•	•
RUTILO	•	-	•	•	•	•	•
APATITO	•	•	-	•	-	•	-
ESFENA	•	•	-	•	-	-	•

•••: Abundante; ••: Abundancia media; •: Escaso; -: No determinado

CUADRO III. Estimación mineralógica de la fracción pesada en las muestras estudiadas.

La limonita, goethita y hematites suelen estar asociadas y muestran un aspecto terroso y agrietado. Los granos son subredondeados o subangulosos.

La pirita se presenta en cubos aislados o englobados en fragmentos de pizarras cloríticas. En algunos casos, la superficie está limonitizada. También se observan granos irregulares subangulosos.

Los óxidos e hidróxidos de hierro y la pirita son más abundantes en el curso medio del río, disminuyendo progresivamente su concentración hacia el estuario.

Los granos de andalucita son angulosos, de esfericidad media. Presentan un color rosa pálido y son muy transparentes. Se observa un mayor redondeamiento de los granos aguas abajo así como una pérdida de trans-

parencia debido al recubrimiento de una ligera pátina ferruginosa.

La hornblenda es un mineral relativamente abundante en la fracción pesada. Los granos son prismáticos alargados o irregulares, angulosos, de color verde o marrón.

El resto de los minerales pesados es menos representativo y su abundancia es muy discreta en todas las muestras.

Muestra \ Metal	Mn(ppm)	Fe _{2O3} (%)	Cu(ppm)	Zn(ppm)	Pb(ppm)	V(ppm)	Ni(ppm)	Cr(ppm)
R-1	568	3.15	2	80	44	112	44	60
R-2	1562	20.84	987	599	2460	112	76	56
R-3	931	6.85	144	120	140	111	44	36
R-4	760	8.29	208	320	544	120	80	80
R-5	277	7.17	160	100	281	113	48	40
R-6	348	10.00	344	160	212	112	52	56
R-7	184	4.85	303	599	248	119	32	32

CUADRO IV. Análisis químico de metales pesados.

ASPECTOS GEOQUÍMICOS

Los resultados del análisis químico efectuado se presenta en el cuadro IV. Las concentraciones de metales pesados en los sedimentos del río son muy variables, especialmente para hierro, cobre, plomo, zinc y manganeso, y dependen de la localización del punto de muestreo (Fig. 4).

Los materiales de la Faja Pirítica representan aproximadamente el 70 % de la cuenca de drenaje del Odiel. Por tanto, los contenidos de fondo de elementos trazas en estos materiales (Cuadro V) se pueden considerar representativos para confrontarlos con los resultados obtenidos.

De este modo, se observan importantes

anomalías de cobre, plomo y zinc en todas las muestras, excepto en la R-1. El manganeso también se encuentra en proporciones superiores al fondo geoquímico regional en algunos puntos del curso medio. Los contenidos de hierro están estrechamente correlacionados con el cobre ($r = 0,953$), plomo ($r = 0,944$) y manganeso ($r = 0,799$). El cromo, níquel y vanadio presentan una distribución espacial más homogénea y en ningún caso se detectan anomalías. Los contenidos analizados de cromo y níquel también reflejan una buena correlación lineal ($r = 0,787$).

El mayor contenido en metales pesados se aprecia en la muestra R-2 y, en menor

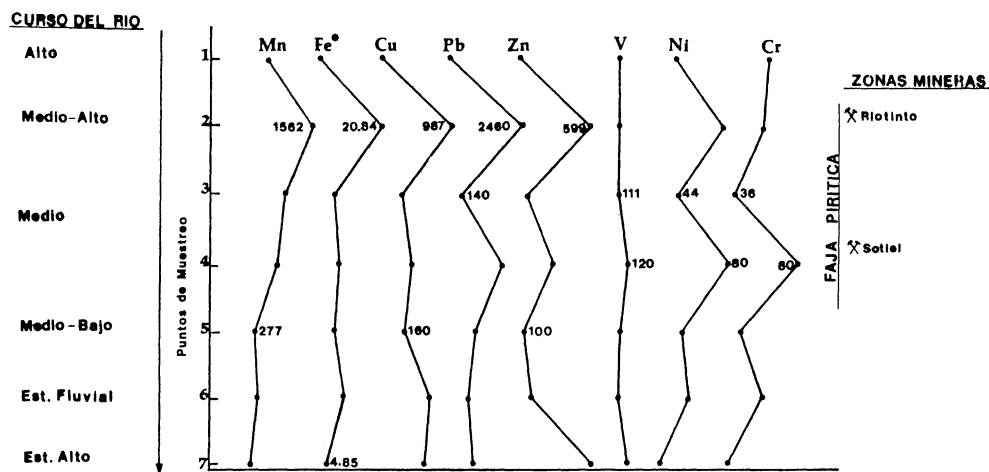


Fig. 4. Variación de los contenidos analizados de metales pesados a lo largo del curso fluvial.

* Los valores de hierro se expresan como Fe_{2O3} en %.

	GRUPO P-Q	CVS	GRUPO CULM
Cu	$\bar{x}$: 22	min - max 15 - 118	$\bar{x}$: 42
	σ : 9		σ : 26
Pb	$\bar{x}$: 25	min - max 15 - 127	$\bar{x}$: 17
	σ : 27		σ : 8
Zn	$\bar{x}$: 102	min - max 56 - 120	$\bar{x}$: 84
	σ : 39		σ : 81
Co	$\bar{x}$: 26	min - max 14 - 38	$\bar{x}$: 22
	σ : 3		σ : 6
Ni	$\bar{x}$: 59	min - max 14 - 83	$\bar{x}$: 50
	σ : 13		σ : 12
Cr	$\bar{x}$: 102	min - max 11 - 57	$\bar{x}$: 110
	σ : 29		σ : 15
Mn	$\bar{x}$: 459	min - max 459 - 352	$\bar{x}$: 639
	σ : 352		σ : 452

CUADRO V. Contenidos de fondo regional de algunos elementos trazas en los materiales de la Faja Pirítica, según KERSABIEC y ROGER (1976).

medida, en la R-4. Estas muestras se recogieron en puntos próximos a grandes zonas mineras, como Riotinto y Sotiel, respectivamente. Los sedimentos del estuario también se caracterizan por unas concentraciones elevadas de cobre, plomo y sobre todo zinc. Por el contrario, en la cabecera (muestra R-1) no se observa ningún indicio de contaminación.

DISCUSION Y CONCLUSIONES

El estudio de los resultados obtenidos pone de manifiesto una buena correspondencia de la mineralogía de arcilla y de la fracción pesada con las características litológicas de los materiales drenados por la cuenca de alimentación.

La naturaleza de la fracción fina refleja el carácter esencialmente detrítico de los minerales que constituyen los depósitos aluviales del Odiel. La asociación illita-clorita-caolinita caracteriza a una facies de minerales arcillosos heredados (CHAMLEY, 1989). La roca madre son pizarras y cineritas, ricas en filosilicatos, que afloran extensamente a lo largo del curso fluvial, así como los suelos desarrollados a partir de estos materiales pizarrosos. No obstante, también existen productos intermedios de degradación como los interestratificados clorita-vermiculita, posiblemente originados por una transformación parcial de la clorita.

Por otra parte, la asociación de minerales pesados refleja el efecto aditivo de diferentes áreas fuentes. Los sulfuros y oxi-hidróxidos de hierro proceden de la Faja Pirítica y los minerales de origen metamórfico tienen su ámbito alimentador en el Macizo de Aracena. La andalucita muestra cambios morfológicos poco significativos, lo cual indica que los efectos del transporte son reducidos ya que este silicato posee una elevada susceptibilidad a la abrasión mecánica (DIETZ, en MORTON, 1985).

Los sedimentos del estuario presentan una elevada madurez mineralógica, dado su alto contenido en cuarzo, si bien las condiciones hidrodinámicas de este medio de transición son favorables para el depósito de arenas silíceas y sales sódicas procedentes del mar, por la acción de las mareas. La zona de influencia mareal también es propicia para la sedimentación de illita y caolinita, en perjuicio de clorita y esmectitas, minerales que, respectivamente, se degradan o se mantienen en suspensión y pasan directamente al medio marino, como se ha comprobado en el estuario del Guadalquivir (MELIERES, 1973).

Los minerales de la arcilla manifiestan en el estuario algunas variaciones en sus parámetros cristalquímicos con respecto a las arcillas fluviales. Las condiciones físico-químicas de este medio favorecen la disminución del espaciado basal de la illita. Por

otra parte, el aumento de cristalinidad de las micas está relacionado con la disminución de illita desordenada.

El Odiel es un río extremadamente contaminado por metales pesados desde tiempos históricos. La proximidad de importantes zonas mineras ejerce un fuerte control sobre el contenido y la distribución de hierro, cobre, plomo y zinc en los sedimentos. Estos elementos son los principales componentes de los sulfuros complejos de la Faja Pirítica. Por tanto, el lavado de escombreras y balsas de estériles constituye una potente fuente de contaminación.

En el estuario también se observan contenidos anómalos de metales pesados (sobre todo zinc), confirmando su gran capacidad para actuar como trampa geoquímica. En este caso, los vertidos industriales de la ría de Huelva contribuyen al aporte de metales.

AGRADECIMIENTOS

Deseamos expresar nuestro agradecimiento al Dr. Emilio Galán Huerto por la revisión crítica del manuscrito.

BIBLIOGRAFIA

- AMA (1989). «Medio Ambiente en Andalucía». Informe-89. Consejería de Cultura y Medio Ambiente, Junta de Andalucía. 356 p.
- BORREGO, J. (1988). «Sedimentación actual en el estuario del río Odiel (Huelva)». *II Congreso Geológico de España*. Vol. 1. 363-366.
- BORREGO, J. & PENDON, J. G. (1988). «Algunos ejemplos de influencia de los procesos antrópicos en el medio sedimentario: La ría de Huelva». *Rev. Geol. Univ. Alcalá de Henares*, 2. 299-305.
- CANTO, J. M. & PEREZ AZUARA, J. A. (1981). «Influencia de la contaminación en un abastecimiento industrial de agua en la zona minera de Huelva». 1^{er} Simposio sobre el agua en Andalucía. 415-423.
- CHAMLEY, H. (1989). «Clay Sedimentology». *Springer Verlag*. Berlín. 623 p.
- ENADIMSA (1985). «Mapa Geológico Minero de Andalucía». Consejería de Economía e Industria. Junta de Andalucía.
- GUIDOTTI, C. V. (1974). «Transmisión from staurolite to sillimanite zone, Rangeley quadrangle, Maine». *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 85. 475-490.
- HAYES, J. B. (1970). «Polytypism of chlorite in sedimentary rocks». *Clays Clay Min.*, 18. 285-306.
- IGME (1974). «Investigación minera submarina en el subsector Huelva I, Golfo de Cádiz». *Serv. Publ. Ministerio de Industria*. 134 pp.
- KERSABIEC, A. M. & ROGER, G. (1976). «Sur la distribution de quelques éléments en traces dans l'encaissant des amas pyriteux de la partie centrale de la province de Huelva (Espagne)». *Bull. B. R. G. M. (2.^a Serie) II*, 5. 439-485.
- KUBLER, B. (1968). «Evaluation quantitative du métamorphisme par la cristallinité de l'illite. Etat des progrès réalisés ces dernières années». *Bull. Centre. Rech. Pan. (SNPA)* 2. 385-393.
- MAXWELL, D. T. & HOWER, J. (1967). «High-grade diagenesis and low-grade metamorphism of illite in the Precambrian Belt Series». *Am. Mineral.*, 52. 843-857.
- MELIERES, F. (1973). «Les minéraux argileux de l'estuaire du Gualdalquivir (Espagne)». *Bull. Gr. Fr. Argiles*, 25; 161-172.
- MORTON, A. C. (1985). «Heavy minerals in provenance studies». En: «Provenance of Arenites». G. G. Zuffa (Ed.), NATO ASI. Series C-148. 247-278.
- POZZUOLI, A., MATTIAS, P. & GALAN, E. (1972). «Mineralogía di sedimenti abruzzesci». *Period. Mineral.*, LXL. 612-655.

Recibido, 11-I-91
Aceptado, 20-IV-91