

**Título:** Estudio de la contaminación por metales pesados en la Cuenca baja del río Guadiana / Study of heavy metal pollution in the Lower Guadiana River Basin

**Autor:** Joaquín Delgado Rodríguez

**Director:** José Miguel Nieto Liñán

**Centro:** Dpto. de Geología, Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Huelva

**Fecha de lectura:** 13 de Marzo de 2012

**Tribunal:** Federico Vilas Martín, Benedetto De Vivo, Tomasz Boski, Juan Antonio Morales González, José Borrego Flores

**Calificación:** Sobresaliente "Cum Laude"

# Estudio de la Contaminación por Metales Pesados en la Cuenca Baja del Río Guadiana

/ JOAQUÍN DELGADO-RODRÍGUEZ

Dpto. de Geología, Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Huelva. Av. 3 marzo S/N 21071, Huelva.

## INTRODUCCIÓN

La Cuenca baja del río Guadiana (CbRG), localizada en el SW de la Península Ibérica, atraviesa materiales de la Faja Pirítica Ibérica (FPI), una de las mayores provincias metanogénicas del mundo. Derivada de estas explotaciones mineras, que se remontan al III Milenio aC. (Nocete et al., 2005), la cuenca recibe descargas ácidas (con elevadas concentraciones de metales y sulfatos, denominadas DAM -drenaje ácido de mina-) de los distritos mineros situados tanto en España como en Portugal. Estos lixiviados pueden afectar la calidad ambiental del agua que fluye hasta llegar a un sistema de alto valor ecológico (paraje natural "Sapais do Castro Marim y Vilareal de Sto. Antonio"), i.e., el estuario del río Guadiana. Sin embargo, los estudios sobre la calidad ambiental del estuario tradicionalmente lo han considerado como un sistema natural no contaminado. Por ello el objetivo que plantea esta investigación es evaluar los aportes de carga contaminante de la cuenca, y establecer su posible incidencia sobre la calidad ambiental del estuario del Guadiana. Para su consecución, se ha desarrollado un estudio geoquímico integral de las aguas de la cuenca y los sedimentos del estuario a través de indicadores ambientales (proxies) que permitan un mejor entendimiento de los ambientes afectados por DAM en la FPI, tanto en la actualidad como desde una perspectiva paleo-histórica.

## OBJETIVOS

En base al objetivo central de esta investigación se han desarrollado una serie de objetivos parciales:

- Identificar las fuentes de DAM y estimar las variaciones estacionales de la calidad de las aguas.
- Investigar la posible influencia de estos DAM sobre el estuario mediante técnicas SIG (sistemas de información geográfica).
- Caracterizar desde el punto de vista paleo-ambiental e -histórico el relleno sedimentario del estuario para proponer la primera curva de ascenso del nivel del mar (ANM) desde la última Glaciación y establecer la influencia de las actividades humanas en el flujo de metales pesados en la CbRG.
- Investigar la movilidad de elementos tóxicos mediante la combinación de extracciones secuenciales y estudios mineralógicos que permitan definir el estado ambiental actual del estuario.
- Proponer el uso de un nuevo parámetro (EMREE, enriquecimiento en tierras raras medias) como un proxy efectivo para cuantificar la afección por DAM en sistemas ambientales.

## RESULTADOS

### Aguas de la Cuenca de Drenaje

Los resultados indican que las aguas de drenaje de la cuenca efectivamente se encuentran afectadas por antiguas explotaciones minera, entre las que destacan "Sao Domingos", "Las Herrerías" y "Tharsis".

A escala global con el aumento de la distancia a los focos de contaminación se produce una dilución de los metales pesados en las aguas afectadas por DAM, provocada por la mezcla con aguas naturales y posteriormente aguas salobres en la zona estuarina.

Sin embargo, principalmente en momentos de avenidas durante la estación húmeda la red de drenaje puede transportar alta carga contaminante hacia el estuario.

El modelo de especiación química mediante PHREEQC pone de manifiesto que los drenajes están principalmente sobresaturados en oxihidróxi-sulfatos de Fe y Al, los cuales controlan la solubilidad de las especies metálicas disueltas.

### Calidad Ambiental de los Sedimentos estuarinos

El Análisis de Componentes principales (ACP) para 100 muestras de sedimentos estuarinos reveló la existencia de dos grupos de elementos claramente diferenciados, el *Grupo 1*: Al, Fe, Mn, Co, Cr y Ni (asociados a la fracción arcillosa del sedimentos y comúnmente asociados a los silicatos provenientes del área fuente, y el *Grupo 2*: As, Cd, Cu, Pb y Zn (frecuentemente asociados a los procesos de drenaje ácido en la FPI, Olías et al., 2006). Para poder discriminar el origen natural o antrópico de los elementos se calcularon el denominado Factor de Enriquecimiento Metálico:

$$FE = \frac{([M]/[Al])_{\text{muestra}}}{([M]/[Al])_{\text{background}}}$$

Este factor a permitido clasificar a los elementos en 3 grupos en función del background establecido (valor de fondo geoquímico en ausencia de actividades antrópicas). Grupo-I, elementos de origen natural (Al, Fe, Mn, Co, Cr y Ni) empobrecidos o ligeramente enriquecidos  $FE \approx 1$ , Grupos- II y III, elementos de origen antrópico (As, Cd, Cu, Pb y Zn) caracterizados por presentar fuentes

puntuales de contaminación y estar enriquecidos ( $1 < FE < 2$ ) o fuertemente enriquecidos ( $FE > 2$ ) respecto al background.

El análisis espacial mediante SIG ha revelado la existencia de concentraciones metálicas superiores al valor de fondo (background), que se reflejan tanto en una distribución homogénea "contaminación difusa histórica", como en focos puntuales derivados de las actividades antrópicas en el entorno estuarino, es decir, tráfico, actividad portuaria, vertidos industriales o efluentes urbanos.

### Reconstrucción Paleo-Ambiental e Histórica del Estuario del Guadiana

A partir del análisis de facies y geoquímico de dos sondeos de testificación profunda (CM5 y CM6) en el relleno sedimentario del Guadiana se han reconstruido los cambios ambientales y ascenso del nivel del mar en la CbRG desde la última glaciación. La integración de 28 edades de radiocarbono y los datos del estudio micropaleontológico de los foraminíferos bentónicos de 75 muestras (apoyados en estudios puntuales de diatomeas) han permitido definir la primera curva de ANM en el SW de la Península Ibérica. Ésta sugiere que el ANM comenzó hace ca. 13000a, y que probablemente sufrió una leve interrupción durante el estadio Younger Dryas, definiendo una primera etapa hasta el Holoceno medio de ascenso rápido entorno a  $7\text{mm a}^{-1}$ , para después decelerar hasta ca.  $2\text{mm a}^{-1}$  desde el Holoceno medio hasta la actualidad.

Por su parte el análisis de marcadores ambientales (ratio metal/Al) ha permitido diferenciar unidades sedimentarias con un comportamiento geoquímico característico en los sondeos, y definir por tanto el valor de fondo geoquímico (background) en aquellas unidades (anteriores a 5000a) de clara sedimentación estuarina y no afectadas por actividades humanas.

Con el fin de analizar el impacto histórico de las actividades humanas en la CbRG, se calculó el enriquecimiento metálico en el registro sedimentario, a partir del cual se ha desarrollado un modelo de reconstrucción paleo-histórica (Figura 1, Delgado et al., 2012). Los datos permiten distinguir cinco etapas históricas: (i) el óptimo climático durante el Holoceno en torno a 7000a cal. BP, cuando el aporte de metales traza al estuario se derivaba de procesos

naturales, y cuatro etapas, durante el período Antropoceno (Zalasiewicz et al., 2010), en las cuales las entradas antropogénicas de metales han prevalecido sobre las fuentes naturales en el registro sedimentario: (ii) el inicio de la minería en la FPI hace unos 4500a durante el III Milenio aC (desde el comienzo de la Edad del Cobre), (iii) la llegada de los Tartessos en el I Milenio aC, (iv) el esplendor del Imperio Romano (2000a cal. BP), cuando la actividad minera se hizo particularmente intensa en busca de Ag y Au, y (v) los Tiempos Recientes, últimos 1200a cal. BP, desde la consolidación de las sociedades medievales, durante los cuales se establecieron e intensificaron las actividades mineras moderna en la FPI. Evaluación del Riego Ecológico Potencial en Sedimentos Estuarinos

Dado que es evidente la afección por

DAM en la CbRG tanto en la actualidad como en el pasado, se desarrolló un estudio del fraccionamiento metálico mediante extracción secuencial BCR-modificada para estimar la peligrosidad de los sedimentos. El análisis mineralógico por DRX muestra que los sedimentos se componen de cuarzo, albita y minerales de la arcilla (illita, esmectita, caolinita y vermiculita). El estudio detallado mediante SEM permite distinguir fases reactivas de pequeño tamaño capaces de retener altas concentraciones de metales (Delgado et al., 2010). Destacan las sales solubles sulfatadas, los oxihidróxidos de Fe-Mn (fases amorfas o pobremente cristalinas), pirita autigénica (hábito framboidal) y otros minerales accesorios.

Cobalto, Cr, Ni y Fe presentan concentraciones naturales y a priori no suponen un riesgo ambiental, aunque los

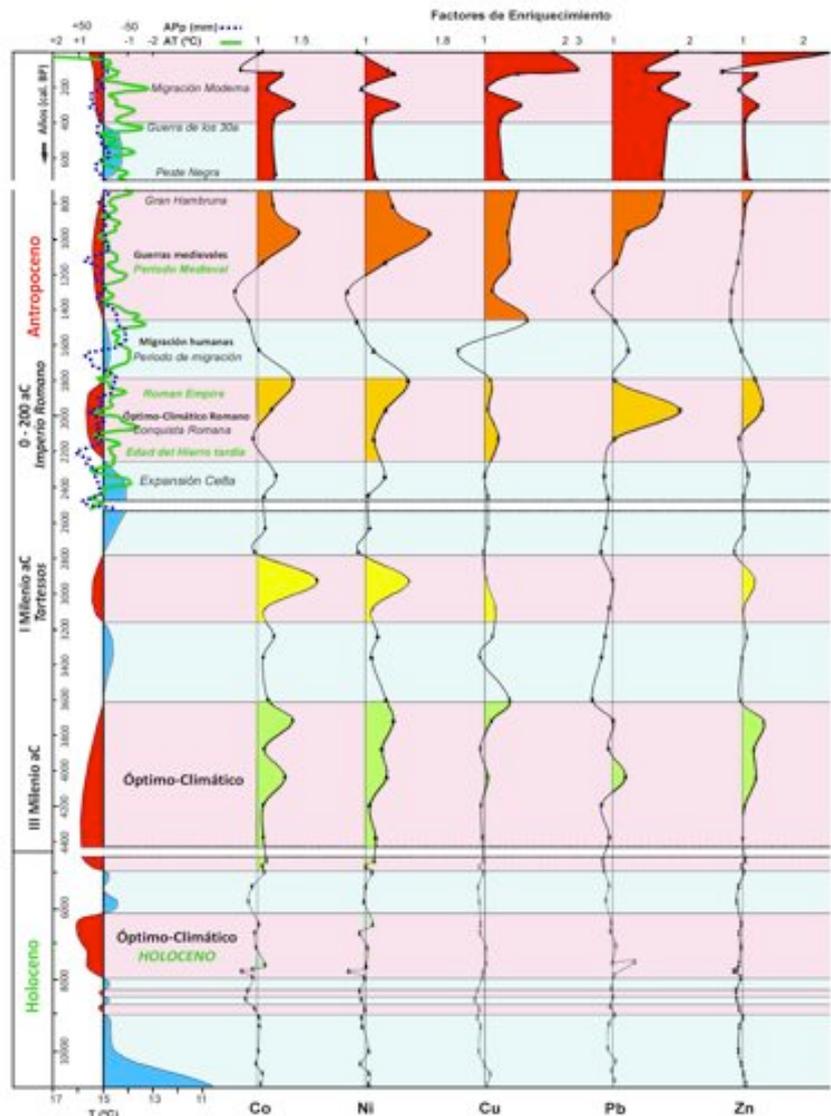


fig 1. Reconstrucción paleo-histórica de las actividades antrópicas y el flujo metálico en la CbRG.

oxihidróxidos puede desempeñar un papel importante en la liberación-retención de metales. Debido a los elevados porcentajes de extracción en la fracción móvil (F1+F2+F3) de Cd, Zn, Mn, Cu, As y Pb, estos elementos podrían suponer un riesgo ambiental. Los resultados basados en el Risk Assessment Codex muestran que Cd (extracción F1=88%) representa un riesgo ecológico muy alto, Zn (F1=36%) y Mn (F1=25%) un riesgo medio, mientras que el resto de metales (a excepción de Pb F1=0.19%, que no presenta riesgo) representan un riesgo bajo en el estuario del Guadiana. Otros índices de riesgo como el PLI (Pollution Load index) es representativo de las zonas con anomalías geoquímicas (vulnerabilidad ambiental). Por su parte, el Potencial Ecológico Risk y el Contamination Degree clasifican a casi todo el estuario con un riesgo ecológico potencial de moderado a muy alto, teniendo en cuenta la concentración de 6 elementos (Hg, As, Cd, Cu, Pb y Zn).

#### **Tierras Raras como Indicador Ambiental de la Contaminación por DAM**

Si se representan los patrones-NASC de tierras raras (REE) del sulfuro y el gossan del área minera de S. Domingos, evidencian un fraccionamiento (empobrecimiento en REE medias, MREE) durante la formación del gossan. Es lógico pensar que los productos resultantes de su formación (drenajes ácidos) presenten patrones complementarios. Así, la interacción agua-sulfuro define patrones convexos para los DAM, como demuestran los parámetros tradicionalmente descritos ( $La/Gd_{NASC}$ ) y el nuevo parámetro de cálculo de enriquecimiento en MREE ( $EM_{REE}=0.72\pm 0.25$ ) propuesto en este estudio (Pérez-López et al., 2010). Además, las soluciones extraídas de los suelos mineros también presentan enriquecimiento ( $EM_{REE}=0.62\pm 0.22$ ). Si existe afección por DAM en el área estuarina, probablemente esta signatura característica pueda ser reconocida también en los sedimentos. De hecho, éstos presentan patrones enriquecidos ( $EM_{REE}=0.20\pm 0.09$ ), indicativos de los procesos de mezcla-ácida entre las aguas fluviales afectadas por DAM y el agua de mar, que provocan la neutralización de la acidez asociada a la floculación de oxihidróxidos de Fe-Al de pequeño tamaño.

El estudio detallado de la distribución espacial de EMREE mediante SIG ha permitido caracterizar los procesos de

mezcla en el estuario del Guadiana, distinguiendo la existencia de dos zonas, de marcado efecto estacional, donde se produce la decantación de las partículas producidas por los procesos de floculación aguas arriba. La zona más amplia, representa la floculación asociada a largos periodos de sequía, mientras que la segunda zona, aguas abajo, es más restringida y representa probablemente la floculación durante lluvias cortas pero intensas (momentos de avenidas).

#### **CONCLUSIONES**

Aunque las aguas del sector meridional de la cuenca del río Guadiana sufren una mejora de su calidad en la estación húmeda se encuentran afectadas por DAM. La principales fuentes de generación de DAM son los distritos mineros de S. Domingos (Portugal), Las Herrerías y Tharsis (ambas en España). El estudio permitió demostrar la existencia de una contaminación "difusa histórica" en los sedimentos estuarinos relacionada con el DAM, y comprobar que el cálculo del FE junto con un análisis espacial basado en técnicas SIG conforman una herramienta poderosa para evaluar la calidad ambiental de dichos sistemas.

El análisis de las características sedimentológicas y geoquímicas del relleno sedimentario postglacial en el estuario del Guadiana ha revelado información valiosa desde una perspectiva paleoambiental e histórica. La combinación de "proxies" marinos (edades de radiocarbono) y ambientales (enriquecimiento metálico) han proporcionado información sobre los cambios del nivel del mar y el impacto antrópico en el área de estudio en los últimos 13000a.

Los metales investigados representan un riesgo ecológico de moderado a considerable en casi todo el estuario, derivado principalmente de los procesos de DAM. Además, existen zonas de riesgo extremo (altas concentraciones de As, Cd, Zn, Pb y Hg), derivados de vertidos industriales y urbanos y del intenso tráfico.

El fraccionamiento de REE durante la meteorización de sulfuros en el área minera de "São Domingos" y en los sedimentos superficiales del estuario del río Guadiana, ha resultado ser un "proxy" efectivo para representar la contaminación ambiental provocada por DAM en la FPI. El parámetro EMREE es una herramienta más sensible para reconocer signaturas típicas de DAM que otros los ratios tradicionales, y a su

vez permite caracterizar los procesos de mezcla en sistemas estuarinos.

#### **REFERENCIAS**

- Delgado, J., Boski, T., Nieto, J.M., Pereira, L., Moura, D., Gomes, A., Sousa, C. & García-Tenorio, R. 2012. Sea-level rise and anthropogenic activities recorded in the late Pleistocene/Holocene sedimentary infill of the Guadiana Estuary (SW Iberia). *Quat. Sci. Rev.*, 33, 121-141.
- Nocete, F., Álex, E., Nieto, J.M., Sáez, R. & Bayona, M.R. 2005. An archaeological approach to regional environmental pollution in the south-western Iberian Peninsula related to Third millennium BC mining and metallurgy. *J. Archaeol. Sci.*, 32, 1566-1576.
- Oliás, M., Cánovas, C.R., Nieto, J.M. & Sarmiento, A.M. 2006. Evaluation of the dissolved contaminant load transported by the Tinto and Odiel rivers (South West Spain). *Appl. Geochem.*, 21, 1733-1749.
- Pérez-López, R., Delgado, J., Nieto, J.M. & Márquez-García, B., 2010. Rare earth element geochemistry of sulphide weathering in the São Domingos mine area (Iberian Pyrite Belt): A proxy for fluid-rock interaction and ancient mining pollution. *Chem. Geol.*, 276, 29-40.
- Zalasiewicz, J., Williams, M., Steffen, W. & Crutzen, P. 2010. The New World of the Anthropocene. *Environ. Sci. Technol.*, 44(7), 2228-2231.