

# Capacidad amortiguadora de la contaminación minera en los sedimentos holocenos del estuario del Guadiana (SW España)

*Mining contamination buffering capacity of the Holocene sediments in the Guadiana estuary (SW Spain)*

Ángel Moreno-Moreno<sup>1</sup>, Joaquín Delgado Rodríguez<sup>1</sup>, Cinta Barba-Brioso<sup>1</sup> y José Miguel Nieto-Liñán<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Universidad de Sevilla. Facultad de Química. Dpto. de Cristalografía, Mineralogía y Química Agrícola. C/Profesor García González, 1, 41012, Sevilla. [angelmorero\\_95@hotmail.com](mailto:angelmorero_95@hotmail.com), [jdelgado15@us.es](mailto:jdelgado15@us.es), [cbarba@us.es](mailto:cbarba@us.es)

<sup>2</sup> Universidad de Huelva. Dpto. Ciencias de la Tierra. Facultad de CCEE. Campus de El Carmen, 21071 Huelva. [jmnieto@uhu.es](mailto:jmnieto@uhu.es)

## ABSTRACT

The estuary of the Guadiana River is located in the South of the Iberian Peninsula, specifically on the border between Spain and Portugal. The river crosses in its last section the Iberian Pyrite Belt, where there are important mining deposits that have been exploited during the last 5000 years. Given the danger that Acid Drainage, produced by this type of activity, pose to the environment, a study has been carried out through the extraction of cores, to which different methods have been applied (study of their chemistry, dating by C<sup>14</sup>, and mineralogical study) through which results have been obtained that reveal a system capable of dampening in a quite forceful way the contributions that have come from the upper part of the basin during the last 13000 years, thus protecting an ecosystem with a high ecological value.

**Keywords:** Estuary; AMD; Sequential Extractions; Mineralogy; Geochemistry.

*Geogaceta*, 71 (2022), 71-74  
ISSN (versión impresa): 0213-683X  
ISSN (Internet): 2173-6545

## RESUMEN

El estuario del río Guadiana se encuadra en el Sur de la Península Ibérica, concretamente en la frontera entre España y Portugal; el río atraviesa en su último tramo la Faja Pirítica Ibérica, donde se localizan importantes yacimientos mineros que han sido explotados en los últimos 5000 años. Ante el peligro que los drenajes ácidos, producidos por este tipo de actividades, suponen para el medio ambiente, se ha realizado un estudio mediante la extracción de testigos, a los que se les han aplicado diferentes métodos (estudio de su química, datación por C<sup>14</sup>, y estudio mineralógico) que han permitido obtener resultados que dejan al descubierto un sistema capaz de amortiguar de una forma natural muy eficiente los aportes que han llegado de la parte alta de la cuenca durante los últimos 13000 años, protegiendo así un ecosistema con un alto valor ecológico.

**Palabras clave:** Estuario; DAM; Extracciones Secuenciales; Mineralogía; Geoquímica.

Fecha de recepción: 9/07/2021  
Fecha de revisión: 29/10/2021  
Fecha de aceptación: 26/11/2021

## Introducción

El río Guadiana discurre unos 810 kilómetros por el sector suroeste de la península ibérica naciendo en la meseta ibérica y desembocando en el golfo de Cádiz. El mismo, en su último tramo, atraviesa la Faja Pirítica Ibérica (FPI), situada en la zona Surportuguesa del Macizo Ibérico (Fig. 1). Esta es una de las zonas de extracción de sulfuros polimetálicos más importantes a nivel global, en la cual hay vestigios de actividades mineras desde hace aproximadamente 5000 años (Nocete *et al.*, 2005). De estas actividades mineras, deriva la principal problemática asociada a las mismas; el drenaje ácido de minas (DAM), que causa problemas por contaminación metálica en la red hidrográfica y su desembocadura.

La sedimentación continua a lo largo de todo el Holoceno (ca. 13000 años) en el estuario del Guadiana, ha permitido entender el comportamiento de elementos contaminantes (metales-metaloides)

en dicho periodo, además de la relación entre los aportes naturales a la cuenca y los derivados de diferentes periodos históricos y evolución de las civilizaciones que han ocupado el SW de la Península Ibérica (Delgado *et al.*, 2012). Sin embargo, los mecanismos que controlan el fraccionamiento de dichos elementos hacia la fase sólida aún no han sido estudiados al detalle. Por ello, y ante la problemática ambiental que podría suscitar la liberación de metales al medio, se pretende determinar si los sedimentos del estuario del río Guadiana han sido capaces de amortiguar y fijar los metales-metaloides, mineralizándolos, evitando así que queden libres en el medio y que por ende puedan afectar a los ecosistemas de los que depende este importante río del sur de la península Ibérica.

## Metodología

Se han realizado dos sondeos de testificación profunda, denominados CM5 y CM6, en el estuario del Guadiana. El

sondeo CM5 (6" de diámetro y 51 m de profundidad) se situó en una zona intermareal de las marismas cerca de la confluencia del "Arroyo Beliche" (Portugal) y el canal principal del Guadiana, mientras que, el sondeo CM6 (3" y 63 m) se ubicó en la parte española del río, sobre una zona intermareal que cubre un banco de sedimentos laterales del canal principal (Fig. 1). La recuperación del núcleo de los testigos fue cercana al 90% para sedimentos de tamaño limo-arcilla y al 70% para arena-gravas. Antes del muestreo, los sondeos fueron fotografiados y se describieron macroscópicamente (litológia, estructuras sedimentarias y contenido en microfósiles). Las sub-muestras seleccionadas se obtuvieron a partir de secciones circulares de 1cm de grosor a las diferentes profundidades. Cada muestra se sigló con un código en el que se indica el sondeo al que pertenece, CM5 o CM6, seguido de la profundidad en centímetros. Los sedimentos húmedos se colocaron en recipientes de porcelana para

su secado en un horno *Digitheat Selecta* a una temperatura nunca superior a 40° C, para evitar cambios mineralógicos y la pérdida de volátiles (Delgado, 2012).

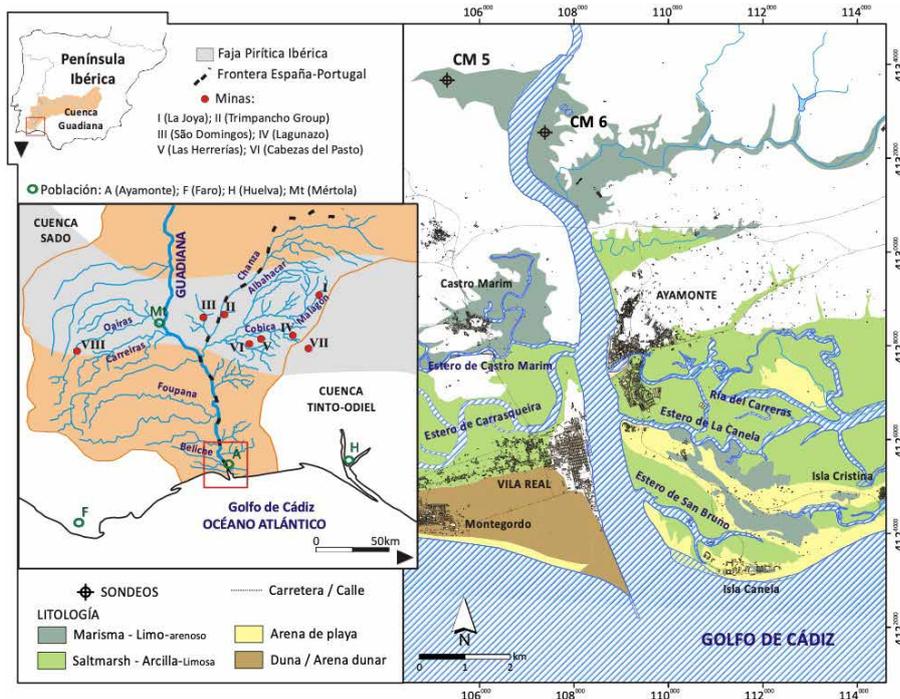
La granulometría se realizó en dos fases: por un lado, se tamizaron a través de una malla de 2mm, y la fracción fina se determinó con un analizador de tamaño de partículas Malvern Mastersizer 2000©.

Para el análisis químico se seleccionaron un total de 50 y 55 muestras de los sondeos CM5 y CM6, respectivamente. Las concentraciones totales de los elementos fueron analizadas por "Acme Analítica Laboratories Ltd." (Vancouver, Canadá), acreditado bajo la norma ISO 9002. Los 10 elementos mayoritarios y los elementos trazas indicativos de posible impacto ambiental (As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb y Zn) se determinaron mediante espectroscopía óptica y de masas, respectivamente (Delgado, 2012). Así mismo se calculó el Factor de Enriquecimiento (FE) en base a un elemento conservativo en el sistema ( $Al_2O_3$ ), determinando el grado de enriquecimientos o empobrecimientos de los elementos analizados (Delgado *et al.*, 2008).

La datación por Carbono 14 se realizó mediante AMS (espectrometría de masas con acelerador).

El estudio mineralógico de los sedimentos se ha realizado mediante la técnica de difracción de rayos X (DRX) en un equipo Bruker AXS Avance D8, a partir de muestras de polvo desorientado. Para la identificación de minerales del grupo de las arcillas, se han obtenido por decantación agregados orientados de la fracción menor a 64 micras, los cuales posteriormente se saturaron con etilenglicol (EG) a 60° C durante 48 h. Por último, se sometieron las muestras a un tratamiento térmico (TT) a 550° C durante 2 h. La determinación mineralógica semicuantitativa se llevó a cabo con el software Xpolder usando la base de datos PDF2.

Para determinar la distribución de los elementos en las diferentes fracciones geoquímicas del sedimento se ha aplicado el esquema mejorado de la extracción secuencial (ES) BCR (Rauret *et al.*, 1999). El procedimiento puede resumirse en la extracción de 4 fases: Fase-1 (F1), fracción fácilmente soluble e intercambiable en agua/ácido, incluyendo los carbonatos; Fase-2 (F2), fracción reducible incluyendo oxi-hidróxidos de Fe y Mn; Fase-3 (F3) o fracción oxidable donde se extraen sulfuros y Fase-4 (F4) o la fracción residual asociada principalmente a la estructura de los silicatos cristalinos.



**Fig.1.- Contexto geológico del área de estudio, localización de los sondeos, y principales elementos de interés. Tomada de Delgado (2012). Ver figura en color en la web.**

*Fig. 1.- Geological setting of the study area shown boreholes location and main items of interest. See color figure in the web.*

## Resultados y discusión

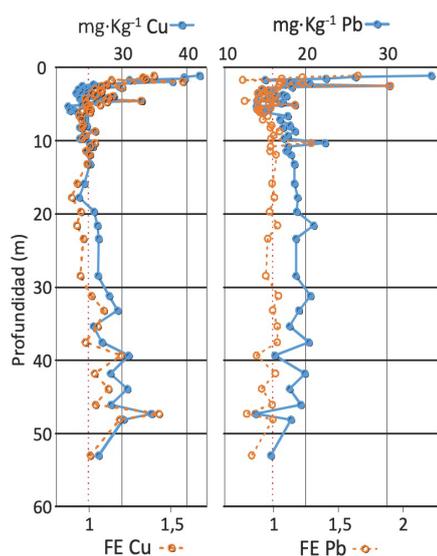
Basado en la reconstrucción paleo-ambiental de Delgado *et al.* (2012), para estudiar los cambios geoquímicos registrados en el estuario a lo largo de los últimos 13000 años, se ha utilizado datos del sondeo CM5 en muestras profundas (ofrece mejor detalle), mientras que el CM6 para niveles más próximos a la superficie, dada la mejor recuperación de testigo y mayor densidad de muestreo.

El análisis de la composición mineralógica de muestras de los sondeos a diferentes profundidades presenta una distribución media de un 29% de minerales heredados y accesorios, siendo el más abundante el cuarzo ( $SiO_2$ ), seguido de la arsenopirita ( $FeAsS$ ) y moscovita ( $KAl_2(Al-Si_3O_{10})(OH)_2$ ). Por su parte, el análisis de minerales de la arcilla (31% del total) muestra que predominan illita ( $(K,H_3O)(Al, Mg, Fe)_2(-Si, Al)_4O_{10}[(OH)_2(H_2O)]$ ) seguida de clorita ( $(Mg, Fe)_3(Si, Al)_4O_{10}(OH)_2 \cdot (Mg, Fe)_3(OH)_6$ ) y la caolinita ( $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ ). Los minerales secundarios cristalinos representan de media un 21% del total, dominando monazita ( $(La, Ce)_2PO_4$ ) (80%) y otros minerales carbonatados como siderita ( $FeCO_3$ ) (11%) o azurita ( $Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$ ) (9%). Por último, los minerales de baja cristalinidad representan alrededor del 19 % del total, entre ellos destacan indicios de schwert-

mannita  $Fe^{3+}_6O_{16}(OH)_{12}(SO_4)_2$ , ferrihidrita  $Fe^{3+}_2O_3 \cdot 0.5(H_2O)$ , basaluminita ( $Al_4(SO_4)(OH)_{10} \cdot 4H_2O$ ) y alunita ( $KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$ ).

La química de los sondeos (ampliamente descrita en Delgado *et al.*, 2012) muestra en su parte más profunda (53 a 7 m) concentraciones medias estables en torno al valor de fondo definido por Delgado *et al.* (2008) para los elementos asociados frecuentemente al DAM. Las variaciones en la composición química y mineralógica a estas profundidades son debidas principalmente a fluctuaciones en el ambiente sedimentario dentro del propio estuario, corroborando su dinámica y evolución desde ambientes abiertos de alta carga sedimentaria hacia un ambiente confinado de sedimentación controlada por procesos de floculación. En la parte superior (0 a 14 m, correspondiendo con los últimos 5000 años BP) se aprecian variaciones bastante significativas de las concentraciones, tendiendo todas a aumentar hacia la actualidad (ejemplo en la Fig. 2), probablemente relacionadas con aumentos en las ratios de aporte metálico debido a actividades antrópicas en la cuenca.

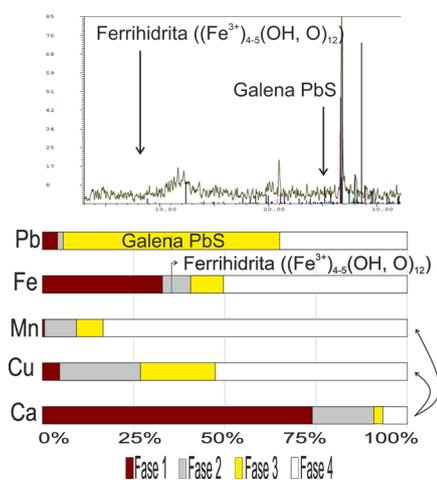
Esta evolución se corresponde con un sistema dominado por minerales provenientes del área fuente y otros transformados estables (arcillas) en la parte inferior, hacia un sistema que progresivamente se enriquece en minerales secundarios tanto cristalinos



**Fig. 2.- Variación de concentración y FE de Cu y Pb en el sondeo CM5. Ver figura en color en la web.**

*Fig. 2.- Cu and Pb concentration and EF variation in CM5 borehole. See color figure in the web.*

(carbonatos) como de baja cristalinidad tipo oxihidróxidos de hierro y aluminio (Fig. 3) y por tanto con mayor potencial de liberación de metales superficialmente.



**Fig. 3.- Mineralogía y distribución de elementos en las fracciones del sedimento (muestra CM5-3535, 10725 años). Ver figura en color en la web.**

*Fig. 3.- Mineralogy and elements distribution in the different sediments (sample CM5-3535, 10725 years BP). See color figure in the web.*

Por otro lado, las ES han complementado el estudio geoquímico, indicando que en profundidad los elementos presentan bajo potencial móvil, debido a que los aportes a la cuenca eran naturales, mostrando una mineralogía compuesta principalmente por el grupo de las arcillas (44%) figura 4.

A partir de los 40 metros de profundidad, se observa una estabilización de ambientes estuarinos, predominando la

marisma y la llanura de inundación (Delgado, 2012), hecho que permitirá en gran medida registrar los cambios geoquímicos derivados de las actividades antropogénicas. Así, CM5-3535 (35m, 10725 años) muestra un enriquecimiento de Fe muy marcado (1,7), debido posiblemente a un aumento en la velocidad deposicional del medio, sin embargo, las extracciones secuenciales muestran una baja movilidad de Fe ( $F1+F2+F3=15\%$ ), indicando la presencia de minerales estables y la capacidad de amortiguación metálica de los ambientes propios de marisma (presencia de oxihidróxidos de Fe en forma de ferrihidrita), por procesos de floculación y posterior decantación. El Pb, aparece muy lábil (70%). Sin embargo, el hallazgo a esa profundidad de galena (PbS), es congruente con la fracción más abundante en la que se encuentra el Pb (fracción oxidable asociada a sulfuros), indicando bajo potencial de liberación figura 4.

En CM5-2157 (21,6m) se observa como Pb, S y Ca están asociados a la fracción móvil en más de un 70%. En este caso, el calcio podría actuar como agente regulador de elementos metálicos como Fe, Cu y Mn principalmente (Delgado 2012). La presencia de carbonatos, asociados a bioclastos favorece el aumento del pH en el medio, y la formación de oxidróxidos-oxihidroxisulfatos de baja cristalinidad como jarosita ( $KFe^{3+}_3(SO_4)_2(OH)_6$ ), schwertmanita y ferrihidrita, (presentes en muestras circundantes). La presencia de yeso ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ), mineral frecuentemente descrito durante los procesos de neutralización de la acidez (Delgado *et al.*, 2019) es otro indicio de la activación del proceso de neutralización metálica.

Hacia la parte más superficial del sondeo correspondiente con los últimos 5000 años, la influencia antrópica en el estuario es evidente como ya han demostrado otros autores (Delgado *et al.*, 2008; 2012), dado que los hallazgos demuestran que las primeras civilizaciones del SW de la Península Ibérica comenzaron a mostrar interés por la explotación de los recursos metálicos (Nocete *et al.*, 2005).

La muestra CM6-1310 (13m), presenta anomalías en la química de los elementos, con un enriquecimiento bastante notable del Sr y Ca, debido a la acumulación de restos de bivalvos.

La muestra CM6-610 (6m) presenta elementos fuertemente enriquecidos como Pb, potencialmente móvil en un 90%. Destaca también el Mn, que se encuentra totalmente móvil. Este incremento podría estar relacionado con el

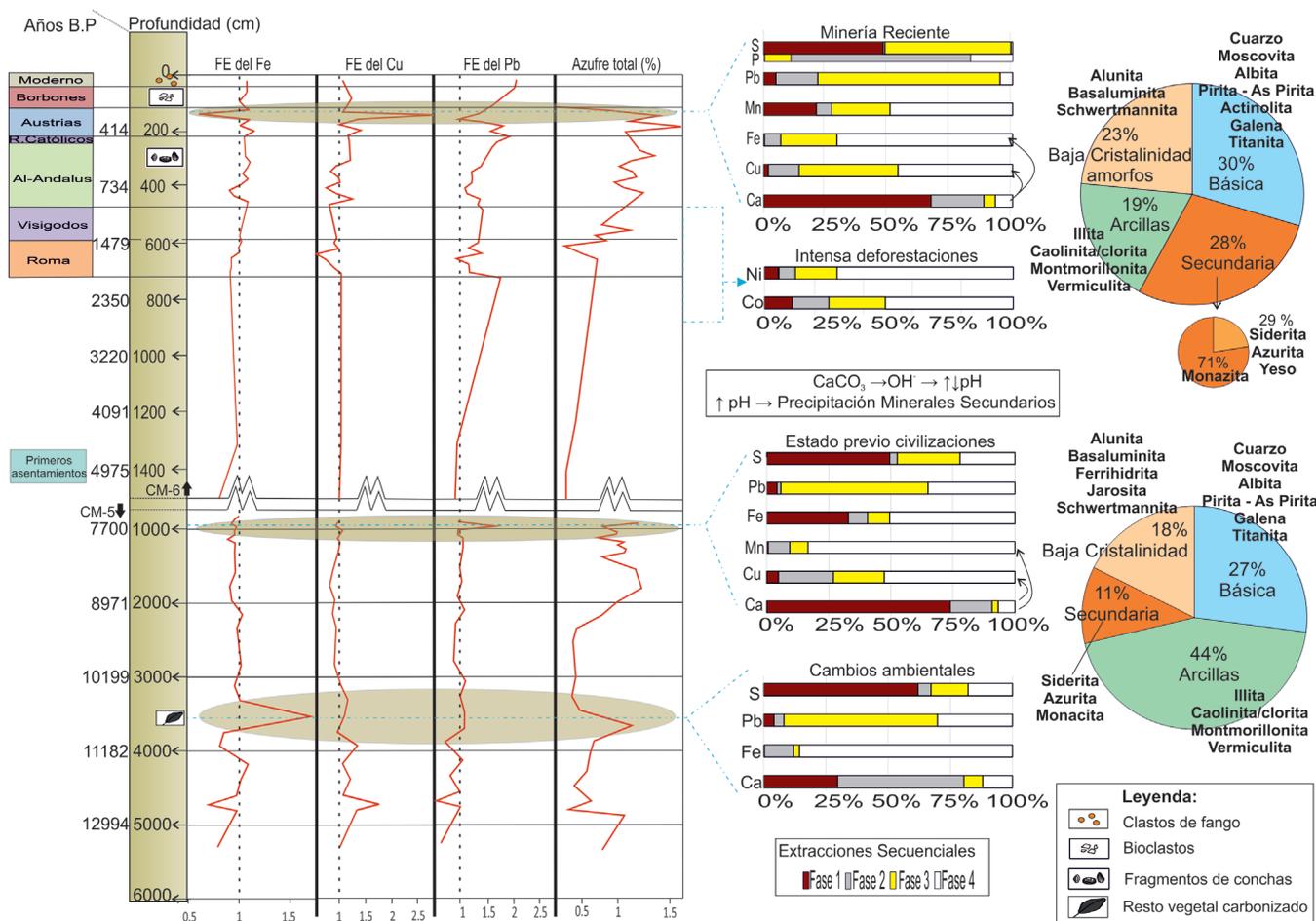
inicio de las extracciones mineras, ya que la FPI contiene un gran número de indicios mineros ricos en este elemento, y es congruente con los documentos sobre el inicio de la minería argéutica en época visigoda (497 d.c). En CM6-450 (4,5 m), se aprecian valores muy similares a los descritos en la muestra anterior, las explotaciones mineras debían seguir en activo en época musulmana, ya que esta muestra está datada en el año 1193 d.c. Además, se observa un ligero enriquecimiento de Co y Ni, lo que indica probablemente procesos de deforestación asociados al desarrollo de nuevos asentamientos que incrementa el aporte de elementos geogénicos hacia el estuario (Delgado *et al.*, 2008).

A 410 y 310 cm de profundidad (1267 d.c), se muestran valores similares a los anteriores, no obstante, conforme nos acercamos a época más recientes los elementos se van presentando en una fracción más móvil del sedimento. De ellos Pb sigue siendo el elemento potencialmente más móvil en el medio.

La muestra CM6-200 (2 m), presenta el valor más alto de Fe (FE 1,4), junto con elementos como Cu, As y Pb (FE medio de 1,96) asociados a minerales de tipo sulfurosos (F3 de la ES), congruente con las elevadas contracciones de S (Fig. 4), mientras que el resto de los elementos se encuentran fijados débilmente a los sedimentos. Las dataciones apuntan a una edad de 1606 años, lo cual muestra una relación directa con el reinicio de la minería medio siglo antes, en la década de 1550-60 por orden del Rey Felipe II (Marqués-Macias, 1986).

Por último, en CM6-65 (0,65 m), coincide aproximadamente con el año 1885, donde la minería moderna comienza a ser una realidad, y los métodos extractivos comienzan a ser bastantes más eficaces que los usados en los siglos anteriores. Este hecho, unido al control de caudales de la cuenca en los tiempos más recientes es puesto de manifiesto por la disminución de las concentraciones de metales en las muestras superficiales del estuario (Delgado *et al.*, 2008).

Es de destacar que, la presencia de monacita es constante en todo el registro, sin embargo, en tiempos recientes aparece en proporciones bastante elevadas (71% del total de minerales secundarios, Fig. 4), lo que prueba el aporte de elementos provenientes del área fuente asociado a la explotación de sulfuros. De hecho, según Delgado (2012) es notable el contenido en tierras raras medias (MREE) en los sedimentos del estuario del Guadiana. Dichas



**Fig. 4.- Modelos conceptual mostrando la distribución de los elementos y mineralogía a lo largo del Holoceno en el estuario del Guadiana. Ver figura en color en la web.**

*Fig. 4.- Conceptual model showing the elements distribution and prevalent mineralogy during the Holocene in the Guadiana estuary. See color figure in the web.*

MREE, enriquecidas en los lixiviados ácidos que vierten sus aguas a la cuenca, sufren un fraccionamiento hacia la fase sólida en la zona mareal acrecentado probablemente por la entrada de fosfatos a las aguas del estuario de influencia marina o por excesos provenientes de la agricultura.

**Conclusiones**

Las ES, confirman la mineralogía pH-dependiente y su relación con la distribución de los metales en las diferentes fracciones geoquímicas del sedimento. Se demostró que existe un mecanismo amortiguador en el estuario, que, gracias a la presencia de carbonatos y otros aniones marinos, incrementan el pH controlando así la precipitación de minerales y la neutralización de la acidez del medio.

El estudio geoquímico demuestra que los metales presentes en el medio pasan en su mayor parte a estar fijados en formas relativamente estables, sobre todo hasta los últimos 5000 años. No obstante, existen indicios de minerales de baja cris-

talinidad (jarosita, schwertmannita y ferrihidrita) que se acentúan hacia su máximo en la minería metálica de la FPI del siglo XX. Los cuales, asociados a cambios de pH, podrían desestabilizarse y liberar metales perjudiciales para el estuario y su biota. Sin embargo, la presencia de Ca, indica que la liberación del  $CO_3^{2-}$  en condiciones débilmente ácidas provoca la amortiguación de la acidez y la precipitación de fases minerales de baja cristalinidad que atrapan metales y los fijan en el sedimento. No obstante, existe un riesgo potencial para la biota, ya que cualquier obra de infraestructuras que afecte a los primeros metros del relleno estuarino dejaría minerales expuestos en condiciones oxidantes y por tanto aumentaría la movilidad de los elementos metálicos, llegando incluso a ser liberados.

**Agradecimientos**

Los autores agradecen a Romero, A. y Guillén, M.T., sus revisiones que han mejorado la calidad del manuscrito.

**Bibliografía**

Delgado, J., Nieto-Liñán, J.M., Boski, T., Albardeiro, L. (2008). *Geogaceta* 44, 235-238.  
 Delgado, J. (2012). *Estudio de la contaminación por metales pesados en la cuenca baja del río Guadiana*. Tesis Doctoral, Univ. de Huelva, 274 p.  
 Delgado, J., Boski, T., Nieto-Liñán, J.M., Pereira, L., Moura, D., Gomes, A., Sousa, C., García-Tenorio, R. (2012). *Quat. Sci. Rev.* 33, 121-141.  
 Delgado, J., Barba-Brioso, Cinta., Ayala, D., Boski, T., Torres, S., Calderón, E., López, F. (2019). *Environ. Sci. Pollut. Res.*  
 Marqués-Macías, R., Tornero-Tinajero, P. (1986). *Minería, población y sociedad en la provincia de Huelva (1840-1900)*. Huelva en su historia, 1, 379-413.  
 Nocete, F., Alex, E., Nieto, J.M., Saez, R., Bayona, M.R. (2005). *J. Archaeol. Sci.* 1566-1576.  
 Rauret, G., López-Sánchez, J.F., Sahuquillo, A., Rubio, R., Davidson, C., Ure, A.M., Quevauviller, Ph. (1999). *J Environ. Monitor* 1, 57-61.