



## Geoquímica de metais vestigiais em sedimentos do preenchimento Holocénico do Estuário do Rio Guadiana

### *Geochemistry of trace metals in the Holocene infill sediments of the Guadiana River Estuary*

Tomasz Boskil<sup>1</sup>, Joaquín Delgado<sup>2</sup>, José M. Nieto<sup>2</sup>, Laura Pereira<sup>1</sup>

CIMA, Universidade do Algarve, Campus de Gambelas, 8000 FARO, Portugal, [tboski@ualg.pt](mailto:tboski@ualg.pt)

<sup>2</sup> Departamento de Geología, Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Huelva, 21071, Huelva, España

#### Resumo

O Estuário do Guadiana é uma proeminente unidade geomorfológica no Golfo de Cádiz, de certa forma única em termos da espessura do seu preenchimento sedimentar que, acumulou no período pós-glacial. A análise das mudanças sedimentológicas e das características geoquímicas de impactes antropicos em termos de elementos vestigiais deste preenchimento amostrado em duas sondagens com testemunho trouxe novas informações acerca dos impactes antrópicos associados as actividades mineiras. A análise factorial permitiu agregar os elementos quimicos em três associações: Grupo I- elementos adsorvidos nos silicatos argilosos de forma natural ou na sequência de actividades antropicas, Grupo II – de associados a processos de sedimentares no estuário, essencialmente biogénicos e Grupo III (Mn, Cd, Co, Ni, Pb, Zn, Cu) de elementos introduzidos por actividades humanas, mutuamente correlacionados na parte superior dos perfis parcialmente adsorvidos nos óxidos de Mn, na .

Os estudos dos factores de enriquecimento de Mn, Pb, Zn, Cd, Co, Ni and Cu nos sedimentos indicou que o início de alteração humana do meio ambiente na região ocorreu há cerca de 5000 anos, a partir da idade de Cobre.

**Palavras chave:** metais vestigiais, estuário, Holocénico, factores de enriquecimento

#### Abstract

Guadiana Estuary is a prominent geomorphologic feature in the Gulf of Cadiz and rather unique in terms of the thickness of its infill accumulated in postglacial period. The analysis of sedimentological changes and the geochemical characteristics of that infill have brought a valuable information from the paleoenvironmental point of view, using the trace metals as indicators of the anthropogenic impact. The geochemical study of the sediments based on Factor Analysis revealed the existence of three associations of elements. Group I - principally includes major elements, metals and some other trace elements correlated to clay minerals. The distribution of the "factor scores" evidences a double origin of this group, one natural as phyllosilicates constituent, and one anthropic origin characterized by the increase of the factor scores in the last 5000 years, probably correlated to the exploitation of massive sulphur deposits. Group II- is characterized by an essentially natural origin associated to biogenic carbonates, and by diagenetic-processes. Group III - (Mn, Cd, Co, Ni, Pb, Zn, Cu), consist of strongly correlated elements on the top of the cores, which shows an anthropic origin associated to mining processes.

Enrichment factor study based on pré-anthropic reference are concordant with those of the Factor Analysis. Significant enrichment factors for Mn, Pb, Zn, Cd, Co, Ni and Cu have been obtained in the last 5000 years , ie. since the Copper Age. Cu, Pb and Zn present an origin clearly correlated to exploitation of the sulphur deposits, while Co and Ni are probably enriched in consequence of deforestation linked in general to prehistoric settlements and particularly to mining operations.

**Keywords:** trace metals, estuary, Holocene, enrichment factors

## Introdução

Os estuários são ambientes sedimentares caracterizados por fortes gradientes hidrogeoquímicos, portanto propícios a acumulação de elementos potencialmente contaminantes (Spencer et al., 2003), cujo estudo é imprescindível para gestão costeira. De entre estes contaminantes, os metais em traço salientam-se pela sua notável capacidade de indução de efeitos biológicos adversos, em resultado das suas toxicidade, persistência e elevado grau de bioamplificação que alguns apresentam. Os metais vestigiais presentes em água de origem fluvial tendem a serem adsorvidos naturalmente sobre as partículas suspensas, formadas durante o processo de floculação e a seguir depositadas/biodepositadas. Por consequência, o teor de elementos traços metálicos determinados nos sedimentos constitui um proxy directo das alterações da qualidade de água (CANTWELL et al., 2007) e é particularmente aplicável aos estuários que recebem descarga fluvial contendo a drenagem ácida das minas (AMD). O Rio Guadiana é um vivo exemplo desta situação pois a história de introdução antrópica dos contaminantes remonta a época de Iberos e Tartessos ou ca de 5000 anos. Os estudos anteriores sobre a qualidade de sedimentos deste sector da costa do Golfo de Cádiz incidiram principalmente sobre os sedimentos de superfície. O presente estudo pretende completar estes trabalhos e fazer um reconhecimento da geoquímica dos sedimentos acumulados no estuário do Guadiana durante a última deglaciação, abrangendo portanto um período de ca 14000 anos.

## Contexto Geológico

Guadiana é um dos mais importantes rios da península Ibérica cujo comprimento totaliza 730 km dos quais os últimos 200 constituem a fronteira natural entre Portugal e Espanha. Neste troço o seu vale é estreito e profundo, cortado sobretudo no substrato xisto-grauvácico Carbónico. Somente nos 8 km terminais o vale alarga formando um funil estuarino preenchido pelos sedimentos tardi-Plistocénicos e Holocénicos que, alcançam a espessura de 70m em partes de incisão máxima. O estuário classifica-se do ponto de vista hidrográfico como mesotidal, dominado pelas marés e somente nos meses de maior pluviosidade (Novembro-Março) pode apresentar importantes descargas fluviais de que resulta estratificação vertical da coluna de água. O início da introdução antrópica, quantitativamente importante, dos metais (poluentes) pesados nas águas do Guadiana remonta aos tempos romanos quando começou a exploração dos gossans auríferos (Pereira et. al., 1995). É de referir no entanto que o início das actividades mineiras remontam a 3º milénio AC. Para efeitos do presente trabalho foram efectuadas duas sondagens de 6' de diâmetro (Fig.1) situadas nas margens opostas de estuário, com recuperação integral de testemunho no tubo de polietileno de tipo core-line.

## Materiais e Métodos

De acordo com o modelo cronoestratigráfico previamente estabelecido por Boski et al., 2008, a frequência de amostragem foi cada 20 cm nos primeiros 6 metros do testemunho, cada 50 cm no intervalo 6-12 m e cada 2m abaixo de 12 m de profundidade. As amostras que corresponderam a fatias de 1 cm de espessura, foram secas a 40°C e submetidas a análise de foraminíferos bentónicos, da granulometria por difracção laser e da composição química em termos de elementos maiores e vestigiais (As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn). As análises químicas foram feitas por método ICP-MS pela Acme Analytical Laboratories Ltd (Vancouver, Canada). A mineralogia das fracções arenosas foi feita através de microscopia óptica completada por SEM+ FRX, após a separação em bromoforme. A identificação dos minerais argilosos nas fracções finas foi feita por DRX.

## Resultados e Discussão

A composição mineralógica das argilas revelou-se monótona, com os seguintes valores médios e respectivos desvios padrão: Illite – 58,8% (5.3), Caulinite – 12.4% (3.8),

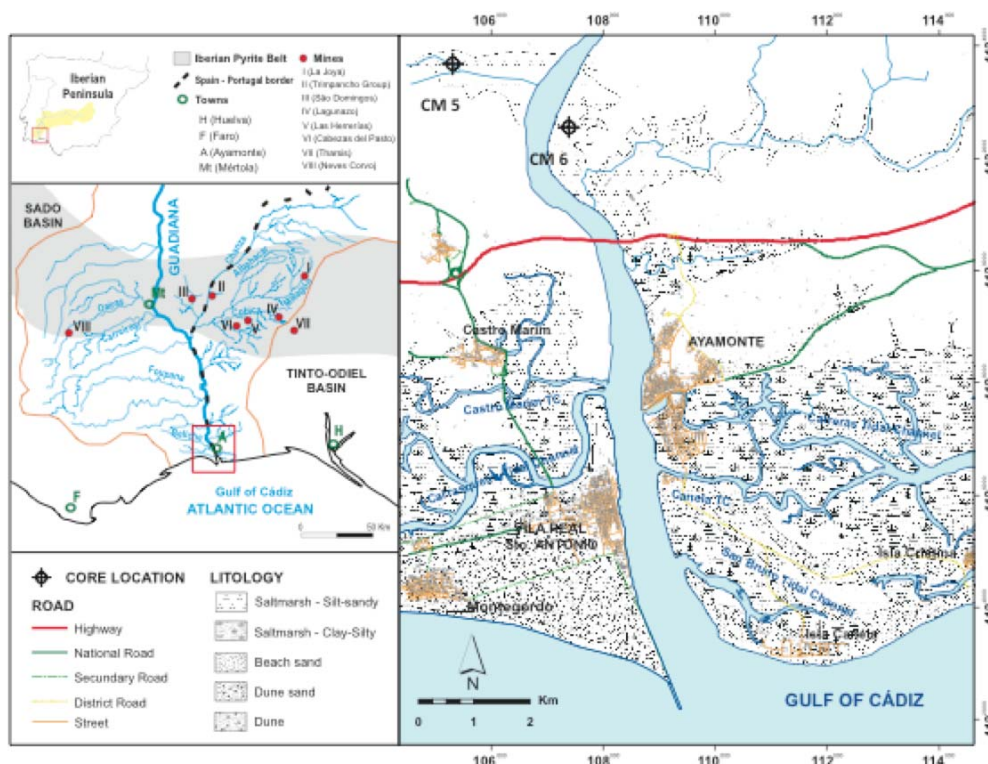


Figura 1 – Mapa de localização da área de estudo e das sondagens analisadas

Interestratificado (10-14 c) – 15% (4.5), Interestratificado (14c-14-v) – 9.9% (2.6), Interestratificado (10-14sm) 3.7% (2.3). Esta composição mineralógica reflecte-se nos teores de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , com os respectivos valores médios de 57.5% e 16% respectivamente. Os principais metais pesados revelam correlações significativamente positivas com  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , um proxy de abundância das argilas. Encontramos concentrações moderadamente elevadas dos elementos potencialmente contaminantes, principalmente aqueles relacionados com as actividades mineiras na Faixa Piritosa Ibérica (IPB). Zn revela concentrações flutuantes entre 29 e 87 ppm, com a média de 67.7ppm. Os resultados obtidos para Ni são igualmente significativos, no intervalo 11.7 - 60.7ppm e media de 30ppm. Cu apresenta teores oscilantes entre 9.7 e 54, com media de 26ppm. Outros elementos seguem a seguinte ordem decrescente: Pb, Co, As, e Cr com os máximos de 41.3, 39.4, 36.9 e 27.2ppm, médias 18.7, 15.8, 14.6 e 20.6 respectivamente.

A análise factorial dos dados analíticos das sondagens CM5 e CM6 permitiu discernir 3 factores que somando, explicam 61.3% e 78.5% da variabilidade de teores total observada. O Factor I representa associação da maior parte de elementos vestigiais com as argilas. O Factor II apresenta cotas altamente positivas ( $> 0.5$ ) para Mg, Ca, Na, LOI, TC, TS, Sr, As e moderados para Fe em sondagem CM-5, e altos para Mg, Na, LOI, TC, TS, Cd e Cu em sondagem CM-6. O **Factor III** mostra relações positivas elevadas entre Mn – Ti, Cd, Co, Ni, Pb e em menor medida para Cu e Zn em sondagem CM-5 e associação Mn – Mg, Ti, Co, Pb em sondagem CM-6. A variação destes 3 factores em perfis das duas sondagens os “factor scores” e cotas em factor (factor loadings) foram projectadas na Fig.2. O perfil de distribuição do Factor I, apresenta semelhança com conteúdo em argilas. Junto com as associações acima descritas atribui-se a ele o significado de erosão e deposição de material edáfico. O Factor II reflecte os processos de formação carbonatos de origem biogénica no meio estuarino assinalado pelo Na e Fe (removida na totalidade de solução). O Factor III parece indicar a introdução antrópica dos metais pesados no meio estuarino em que, estes elementos coprecipitam com oxi-hidróxidos de Fe e Mn.

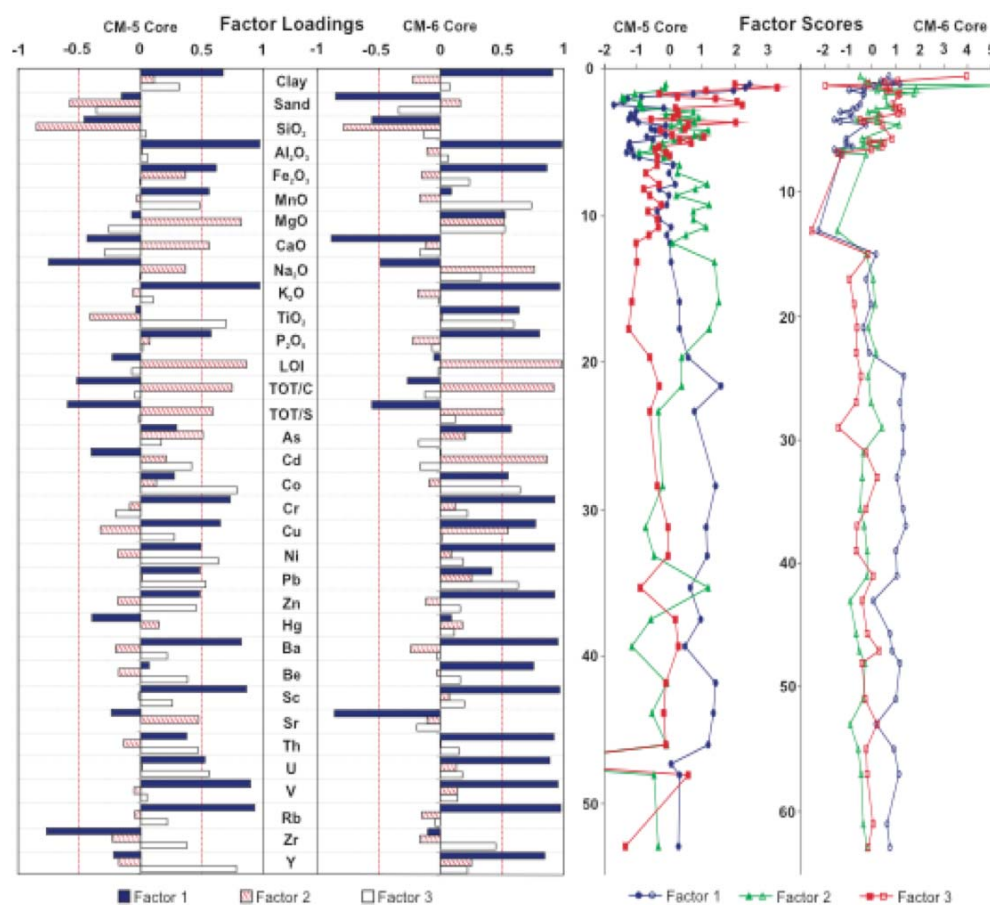


Figura 2. Gráfico de resultados da análise factorial em amostras de sondagens CM5 e CM6

O cálculo dos factores de enriquecimento dos elementos contaminates, foi feito parte superior dos dois testemunhos de sondagens, correspondente à últimos 5000 anos de acordo com a formula:

$$FE = ([M] / [N]) \text{ amostra} / ([M] / [N]) \text{ fundo preantrópico}$$

Onde: [M] = conc. do elemento em amostra ou no fundo geoquímico regional [N] concentração do elemento normalisante na amostra ou no fundo geoquímico. Os perfis de factor de enriquecimento apresentados em Fig.3 indicam a alteração dos fluxos naturais de metais pesados para o estuário do Guadiana a partir de ca de 5000 anos BP, portanto no início da Idade de Cobre.

### Conclusões

A análise factorial dos dados geoquímicos permitiu agregar os dados de concentrações elementais em 3 grupos correspondentes a: I – associação com argilas, de natureza pedogénica II – associação com precipitados estuarinos (Ferro e carbonatos) III- associação com hidróxidos de Mn de natureza antrópica. A análise de mudanças sedimentológicas e das características geoquímicas do preenchimento da paleovale estuarino do Rio Guadiana trouxe novas informações acerca de paleoambientes nesta zona incluindo a identificação dos impactes antrópicos.

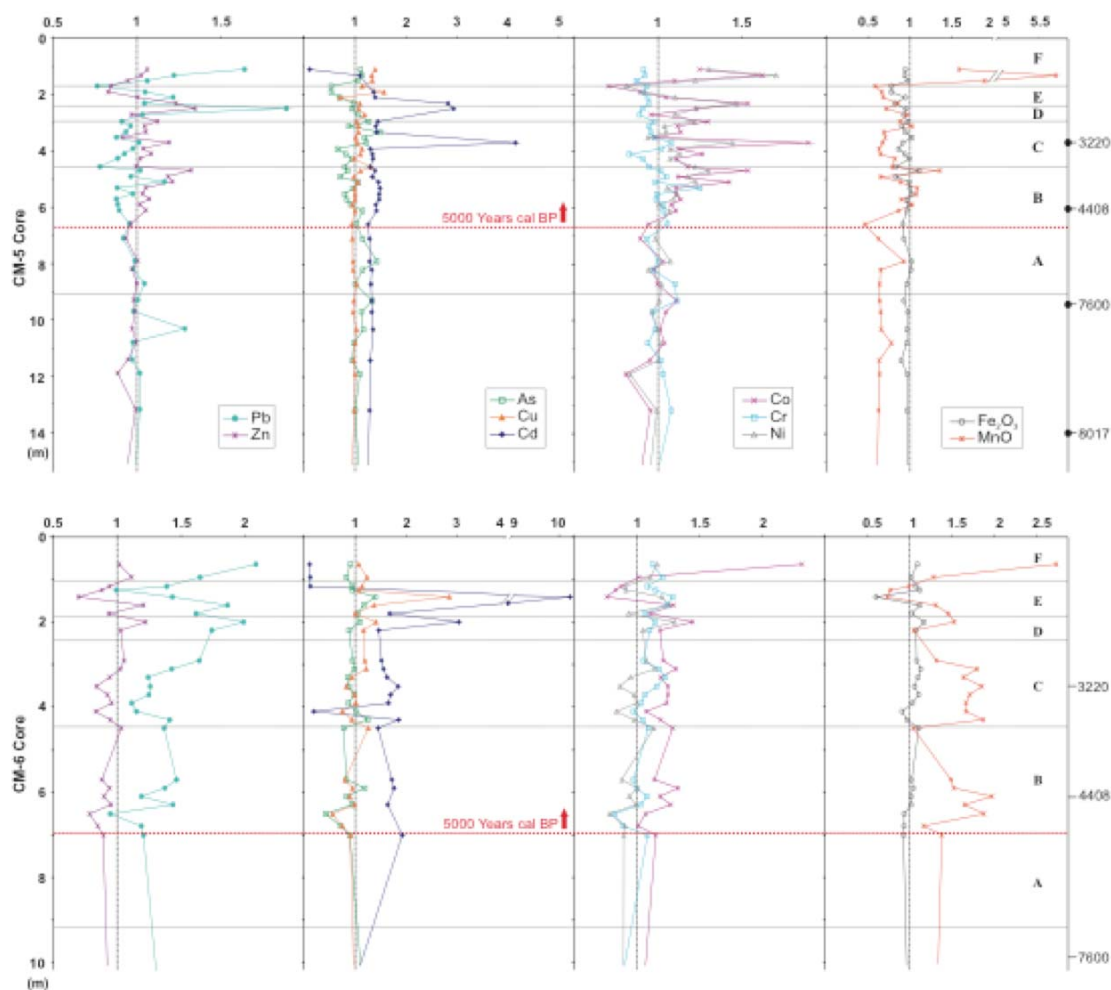


Figura 3 – Evolução dos factores de enriquecimento dos elementos metálicos seleccionados nos peris sedimentares das sondagens CM5 e CM6 no estuário de Guadiana.

### Agradecimentos

O presente estudo foi realizado no âmbito do projecto PTDC/CLI/68488/2006 - EVEDUS da Fundação para a ciência e a Tecnologia

### Referências

- Boski T., Camacho S., Moura D., Fletcher W., Wilamowski A., Veiga-Pires C., Correia V., Loureiro C., and Santana P. (2008) Chronology of the sedimentary processes during the postglacial sea level rise in two estuaries of the Algarve coast, Southern Portugal. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 77(2), 230-244.
- Cantwell M. G., King J. W., Burgess R. M., and Appleby P. G. (2007) Reconstruction of contaminant trends in a salt wedge estuary with sediment cores dated using a multiple proxy approach. *Marine Environmental Research* 64(2), 225-246.
- Perreira, E.G., Moura, I., Costa, J.R., Mahony, J.D., Thomann, R.V. (1995) The San Domingos Mine: A study of Heavy metal contamination in the water column and sediments of the Chança River Basin by discharge from an ancient cupriferous pyrite mine (Portugal). *Marine Freshwater Research*, 46, 145 – 151
- Spencer K. L., Cundy A. B., and Croudace I. W. (2003) Heavy metal distribution and early-diagenesis in salt marsh sediments from the Medway Estuary, Kent, UK. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 57(1-2), 43-54.