

## Caracterización geoquímica de los sedimentos de la red de drenaje del Río Garona en la Val d'Aran (Catalunya, España).

### *Geochemical characterization of the stream sediments of the Garona River from the Val d'Aran (Catalonia, Spain).*

J. L. Fernandez-Turiel<sup>1</sup>, M. Rejas<sup>1</sup>, A. Rodriguez-Gonzalez<sup>2</sup> y A. Lobo<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Ciencias de la Tierra Jaume Almera, ICTJA-CSIC, c/ Solé i Sabaris, s/n, 08028 Barcelona, jlfernandez@ictja.csic.es

<sup>2</sup> Instituto de Estudios Ambientales y Recursos Naturales (i-UNAT), Universidad de Las Palmas de Gran Canaria (ULPGC), 35017 Las Palmas de Gran Canaria

**Resumen:** Se ha realizado un análisis geoquímico de sedimentos procedentes de la red de drenaje del río Garona en la Val d'Aran para definir las grandes unidades litogeoquímicas que los afectan y, a partir de este estudio de exploración geoquímica, poder definir los niveles de referencia de algunos elementos químicos en la cuenca superior del Río Garona. Se han estudiado un total de 33 muestras, mediante las cuáles se han establecido los niveles de referencia para un total de 48 elementos sobre la fracción granulométrica inferior a 180 µm mediante análisis por HR-ICP-MS. También se han estudiado los lixiviados de los sedimentos para el modelado de la fracción ambientalmente disponible. Los elementos traza con un nivel de referencia más bajo, situado entre 10-50 mg/kg, son Th, Pr, Ga, Y, Ni, Pb, As, Cu, Zr, Li, Cr, Nd, La y V. En cambio, Zn, Rb, Sr, Ce y Ba tienen un nivel que supera los 50 mg/kg. Se han observado enriquecimientos en algunas concentraciones de los sedimentos que son función de las tres grandes unidades litogeoquímicas regionales: los granitoides de Maladeta-Marimanya (altas concentraciones de Y, Th, Pb y sobre todo U), los metasedimentos de la mayor parte de la cuenca (enriquecidos en Pb, Sr y Sn) y de forma más restringida espacialmente, los esquistos negros (enriquecidos en Cu, U, Sr, Ni, Zn, V, Sb y Mo).

**Palabras clave:** Sedimentos de red de drenaje, geoquímica, nivel de referencia, Val d'Aran, Pirineos.

**Abstract:** A geochemical survey of stream sediments from the Garona River was performed in order to define the main regional lithogeochemical units and, based on this geochemical exploration study, to establish the reference levels of some chemical elements in the upper Garona River basin. The analysis of the lower grain size fraction (<180 µm) by HR-ICP-MS of 33 stream sediment samples allowed us establish reference levels for 48 elements. We have also studied the leachates of the sediments to model the environmentally available geochemical fraction. The trace elements with the lowest reference level, ranging between 10 and 50 mg/kg, are Th, Pr, Ga, Y, Ni, Pb, As, Cu, Zr, Li, Cr, Nd, La, and V. Instead, Zn, Rb, Sr, Ce and Ba show concentrations higher than 50 mg/kg. Some enrichments were observed in the streams sediments according to the three main lithogeochemical units defined; the Maladeta-Marimanya granitoids (higher concentrations of Y, Th, Pb and U), the metasediments of an extensive area of the basin (enrichments in Pb, Sr and Sn), and the black shales (in Cu, U, Sr, Ni, Zn, V, Sb and Mo) which are present in local areas of the basin.

**Key words:** Stream sediment, geochemistry, reference levels, Val d'Aran, Pyrenees.

## INTRODUCCIÓN

El estudio geoquímico de sedimentos procedentes de las redes de drenaje de los ríos se utiliza para explorar grandes extensiones de terreno, basándose en la premisa de que la geoquímica y mineralogía de los sedimentos fluviales reflejan la geología superficial de la cuenca de drenaje situada aguas arriba de la zona de muestreo. La meteorización física y química de las rocas contribuye a formar estos sedimentos fluviales que incorporan una señal geoquímica característica denominada fondo geoquímico regional. La presencia de mineralizaciones normalmente incrementa la concentración de algunos elementos químicos en los sedimentos, alterando este fondo regional.

En este contexto, este estudio es la continuación de una experiencia piloto ubicada dentro de un proyecto de investigación de geoquímica exploratoria de los recursos minerales de los Pirineos y de las sierras Litoral y Prelitoral de Cataluña iniciado en los años ochenta en el Depto. de Geoquímica, Petrología y Prospección Geológica de la Facultad de Geología de la Universidad de Barcelona, bajo la dirección del Profesor Manel Viladevall. El objetivo de este trabajo es, tomando como referencia los trabajos originales (Fernández-Turiel, 1983; Fernández-Turiel et al., 1986), analizar una selección de muestras de sedimentos de la red de drenaje previamente estudiados para poder definir los niveles de referencia de una serie de elementos en la parte superior de la cuenca del río Garona.

## CONTEXTO GEOGRAFICO Y GEOLÓGICO

La cuenca hidrográfica del Río Garona tiene una extensión de unos 550 km<sup>2</sup> y está situada en la zona axial de los Pirineos centrales (Vergés et al., 2002) (Figura 1). Esta cuenca se encuentra en la vertiente atlántica de los Pirineos y es la cabecera del Río Garona que desemboca en Burdeos. Dentro de esta cuenca, el Río Garona se encuentra fuertemente controlado por las estructuras pirenaicas y transcurre primero en dirección E-W cambiando posteriormente de S-N. El clima es oceánico, la temperatura media anual oscila entre 8-11°C y la precipitación media anual de las poblaciones cercanas al curso es de 880-1080 mm.

Geológicamente, la cabecera del Río Garona está formada por materiales metasedimentarios cambro-ordovícicos (materiales siliciclásticos con intercalaciones carbonáticas), silúricos (pizarras y esquistos negros), devónicos (alternancias pelítico-carbonatadas) y carboníferos (pelitas y grauwackas) (Clariana et al., 2009; Kleinsmiede, 1990; Zwart, 1964). Estos materiales han sido intruidos por batolitos graníticos tardohercínicos (Maladeta y Marimanya). Todos estos depósitos y estructuras han sido afectados por la Orogenia Alpina que es la responsable de la actual estructura pirenaica (Vergés et al., 2002).

Se han identificado mineralizaciones de sulfuros, generalmente de Zn y Pb en la cuenca del Río Garona. Las más importantes se han explotado en la zona de Liat, la Mina Victoria (Arres) y la mina Margarida (Bossòst). También se han descubierto otras mineralizaciones como sulfuros de Fe estratoligados, filones de cuarzo con calcopirita, skarns y skarnoides con scheelita y sulfuros asociados.



FIGURA 1. Localización del área estudiada en los Pirineos centrales.

La topografía de la cuenca está muy condicionada por la litología y esto también puede ser lo esperable en la composición geoquímica de los sedimentos fluviales estudiados. Geomorfológicamente, el relieve es de origen glaciar con formas típicas de valles en U, circos glaciales, etc. La dinámica fluvial domina en la actualidad y hace que la red de drenaje esté muy bien desarrollada.

## METODOLOGIA

Se han utilizado muestras de sedimentos fluviales recogidas en 1981. El muestreo fue de tipo dicotómico en las confluencias y de tipo sistemático a lo largo de los cursos fluviales. Debido a la escala de trabajo y las características orográficas se decidió realizar tomar una muestra cada kilómetro de curso fluvial, resultando un total de 268 muestras, con una densidad de una muestra cada 2 km<sup>2</sup>. Las muestras fueron secadas y tamizadas para separar la fracción inferior a 80 mesh o 180 µm.

El trabajo original de los años 80 estaba focalizado en la exploración de las mineralizaciones de sulfuros y por eso se diseñó una extracción parcial que movilizase los elementos relacionados (Fernández-Turiel, 1983; Fernández-Turiel et al., 1986). En ese estudio se determinaron las concentraciones de Pb, Zn, Cu, Fe, Mn, Ni, Co, Cd, Ag, Mo y V mediante espectrometría de absorción atómica en el Servicio de Análisis de la Facultad de Geología de la Universitat de Barcelona. La extracción se efectuó atacando 1 g de muestra con 5 ml de agua regia (HNO<sub>3</sub>:HCl, 1:3 v/v) durante 24 horas. La solución resultante se diluyó en 15 ml de agua bidestilada y el residuo se separó por centrifugación.

Para determinar los niveles de referencia geoquímicos regionales, se seleccionaron 33 muestras del total de las 268 originalmente recogidas, de manera que quedaran representadas las unidades litológicas más frecuentes (5 muestras de la zona granítica, 5 muestras de los metasedimentos y 3 de las zonas que drenan los esquistos negros). Las 20 muestras restantes corresponden a zonas de mezclas de litologías pero que no están afectadas directamente por mineralizaciones para evitar valores de contaminación a la hora de definir los niveles de referencia regionales. Sobre estas muestras se realizó un análisis de roca total y un ensayo de lixiviación para determinar la fracción elemental ambientalmente disponible (Fernández-Turiel et al., 2016).

Para el análisis total de la roca, se tomaron 0.1 g de la fracción inferior a 180 µm y se realizó una digestión ácida con 2.5 mL HNO<sub>3</sub> : 5 mL HCl : 2.5 mL HClO<sub>4</sub>, con doble evaporación con 1 mL HNO<sub>3</sub>, y enrase a 100 ml con 1% de HNO<sub>3</sub> (v/v) y agua desionizada de tipo MilliQ (18.2 MΩcm<sup>-1</sup>). Para determinar la pérdida en volátiles (LOI), 0.5 g de muestra se dejaron durante 9 h en la mufla a 1000 °C. Las concentraciones de los elementos mayoritarios (expresadas en % de óxidos) y la concentración de elementos traza (expresadas en mg/kg), fueron determinados mediante espectrometría de masas de plasma acoplado inductivamente de alta resolución (HR-ICP-MS), modelo *Element XR* de Thermo Scientific en el laboratorio de geoquímica labGEOTOP del ICTJA-CSIC. Se analizaron un total de 48 elementos entre alta, media y baja resolución: <sup>75</sup>As en alta resolución, <sup>31</sup>P, <sup>43</sup>Ca, <sup>45</sup>Sc, <sup>47</sup>Ti, <sup>51</sup>V, <sup>60</sup>Ni,

$^{63}\text{Cu}$ ,  $^{66}\text{Zn}$ ,  $^{69}\text{Ga}$ ,  $^{93}\text{Nb}$  en media resolución y  $^7\text{Li}$ ,  $^9\text{Be}$ ,  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{24}\text{Mg}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{39}\text{K}$ ,  $^{52}\text{Cr}$ ,  $^{54}\text{Fe}$ ,  $^{55}\text{Mn}$ ,  $^{59}\text{Co}$ ,  $^{74}\text{Ge}$ ,  $^{85}\text{Rb}$ ,  $^{88}\text{Sr}$ ,  $^{89}\text{Y}$ ,  $^{98}\text{Mo}$ ,  $^{120}\text{Sn}$ ,  $^{121}\text{Sb}$ ,  $^{133}\text{Cs}$ ,  $^{137}\text{Ba}$ ,  $^{139}\text{La}$ ,  $^{140}\text{Ce}$ ,  $^{141}\text{Pr}$ ,  $^{146}\text{Nd}$ ,  $^{147}\text{Sm}$ ,  $^{151}\text{Eu}$ ,  $^{157}\text{Gd}$ ,  $^{159}\text{Tb}$ ,  $^{162}\text{Dy}$ ,  $^{165}\text{Ho}$ ,  $^{166}\text{Er}$ ,  $^{169}\text{Tm}$ ,  $^{174}\text{Yb}$ ,  $^{175}\text{Lu}$ ,  $^{178}\text{Hf}$ ,  $^{208}\text{Pb}$ ,  $^{232}\text{Th}$  i  $^{208}\text{U}$  en baja resolución. Como patrón interno se utilizó  $10\ \mu\text{g/L}$  de  $^{115}\text{In}$ . El límite de detección (LD) se calculó como tres veces la desviación estándar de la media de 10 blancos. La exactitud y precisión fueron determinadas mediante el uso de materiales de referencia del Geological Survey of Japan (andesita JA-2 y basalto JB-3).

Para determinar la fracción ambientalmente movilizable, se realizó una extracción parcial con ácido nítrico. Se introdujeron 0.1 g de muestra en 1 mL de  $\text{HNO}_3$  (v/v) y se pusieron en un tubo de 12 mL, agitando durante 12 h a 20 rpm. A continuación se añadió agua desionizada MilliQ ( $18.2\ \text{M}\Omega\text{cm}^{-1}$ ) para facilitar la filtración de las muestras, enrasando a 100 mL. Aparte de los elementos analizados anteriormente se añadieron  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{28}\text{Si}$ ,  $^{32}\text{S}$ ,  $^{35}\text{Cl}$  en alta resolución y  $^{11}\text{B}$  en media resolución a las determinaciones en los ensayos de lixiviación.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se elaboraron mapas para cada elemento químico, definiendo el nivel de referencia o fondo geoquímico regional como el intervalo de concentraciones comprendido entre  $g/d$  y  $g.d$ , siendo  $g$  la media geométrica y  $d$  la desviación geométrica (Fernández-Turiel et al., 2016). Se definieron 48 niveles de referencia, entre elementos mayoritarios y trazas, sobre las 33 muestras seleccionadas. En cada mapa elemental se representaron las concentraciones clasificadas en las siguientes clases:  $<g/d$ , valores entre  $g/d$  y  $g.d$ ,  $g.d$  a  $g.d^2$ ,  $g.d^2$  a  $g.d^3$  y  $>g.d^3$ .

Cuando comparamos las media geométricas de las tres grandes unidades litogeoquímicas regionales, se observa que hay enriquecimientos químicos asociados a las mismas: 1) Y, Th, Pb y sobre todo U en la unidad de granitoides (Maladeta-Marimanya), 2) Pb, Sr y Sn en la unidad de metasedimentos y 3) Cu, U, Sr, Ni, Zn, V, Sb y Mo en la unidad de esquistos negros.

A modo de ejemplo, si se comparan las figuras 2 y 3, se observa como los niveles de referencia obtenidos en este estudio reflejan los fondos geoquímicos regionales sin el efecto de las mineralizaciones (Figura 2) que si se aprecia en los resultados de Fernández-Turiel (1983) (Figura 3), ya que al seleccionarse las 33 muestras se han evitado aquellas con valores extremos asociados a las mineralizaciones. De esta forma se han conseguido obtener intervalos de referencia más próximos a los fondos geoquímicos de las litologías regionales, que tienen un gran interés a la hora de valorar el nivel de las aportaciones antrópicas.

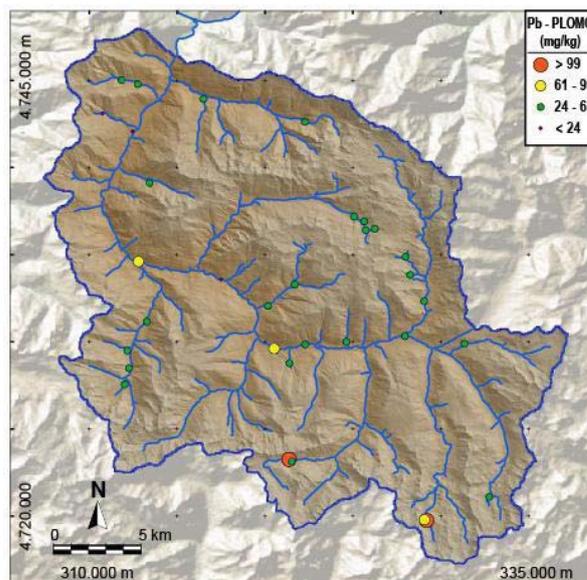


FIGURA 2. Mapa geoquímico de la distribución de la concentración total de Pb en sedimentos de la red de drenaje de la cuenca superior del Río Garona en la Val d'Aran. Concentraciones clasificadas como:  $<g/d$ ,  $g/d$ - $g.d$ ,  $g.d$ - $g.d^2$ ,  $>g.d^2$  ( $g$  y  $d$ , media y desv. geomét.). Coordenadas UTM.

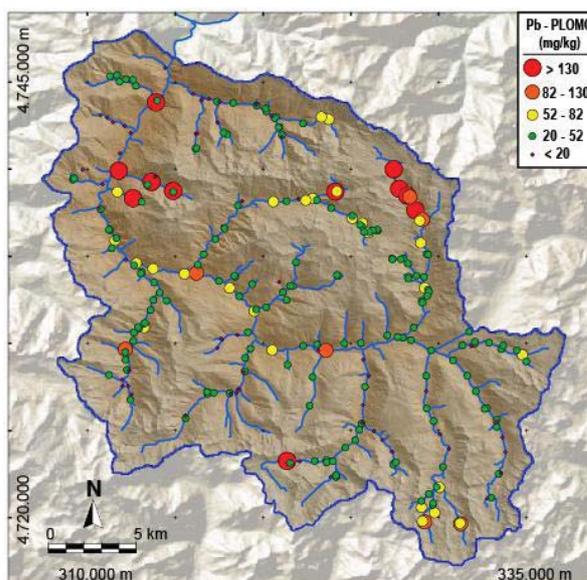


FIGURA 3. Mapa geoquímico de la distribución de la concentración total de Pb (extracción de agua regia) en sedimentos de la red de drenaje de la cuenca superior del Río Garona en la Val d'Aran. Concentraciones obtenidas mediante el método utilizado para el estudio de exploración de mineralizaciones de sulfuros metálicos (años 80). Concentraciones clasificadas como:  $<g/d$ , valores entre  $g/d$  y  $g.d$ ,  $g.d$  a  $g.d^2$ ,  $g.d^2$  a  $g.d^3$  y  $>g.d^3$  ( $g$  y  $d$ , media y desviación geométrica). Coordenadas UTM.

Respecto al estudio de la fracción más móvil de los sedimentos, en base a los lixiviados con ácido nítrico, se ha podido constatar que las fases minerales pertenecientes a las unidades silicatadas son más resistentes a la meteorización y, por tanto, las concentraciones de los elementos químicos asociados son bajas en los lixiviados. En cambio, los metales

presentes en los sulfuros, carbonatos o sulfatos son mucho más móviles en condiciones ácidas. Entre los elementos traza considerados, con movilidad baja encontramos Zr, Hf, Rb y B (porcentaje de extracción inferior al 5%). En el caso opuesto, más del 40% del contenido total de U, Cu, Co, Zn y Pb se lixivia en esta aproximación a la determinación del máximo porcentaje ambientalmente movilizable.

No se incluyen las tablas de resultados en este trabajo debido a las limitaciones de espacio. Los resultados completos de este estudio se han publicado en la monografía que sobre trabajos geoquímicos ha publicado el Institut Cartogràfic i Geològic de la Generalitat de Catalunya (Vilà et al., 2016).

## CONCLUSIONES

Se han establecido los niveles de referencia geoquímicos de una cincuenta de elementos en la cuenca superior del Garona en la Val d'Aran, que son representativos a escala regional en los Pirineos centrales.

El empleo de técnicas analíticas basadas en la espectrometría de masas incrementa drásticamente las posibilidades de la exploración geoquímica de sedimentos de río, ya sea para la exploración geoquímica aplicada a prospección minera como a la valoración del impacto de las actividades antrópicas.

La distribución geográfica de las concentraciones elementales refleja la propia localización espacial de las grandes unidades litogeoquímicas regionales, los granitoides y las rocas metamórficas. Aunque con poca representatividad en el área, hay que destacar la contrastada huella geoquímica de las formaciones de esquistos negros silúricos, que generan elevadas concentraciones de algunos elementos. La otra fuente de altas concentraciones en los sedimentos fluviales son las mineralizaciones de sulfuros de Zn y Pb.

La determinación de la fracción ambientalmente disponible, en base de la extracción parcial con ácido nítrico, ha permitido determinar tasas de movilización muy elevadas, principalmente de Zn y Pb, asociadas a las mencionadas mineralizaciones de la Val d'Aran.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a M. Viladevall, precursor en la aplicación de la geoquímica exploratoria en Cataluña, su determinación para poner en marcha el proyecto

piloto principio de este trabajo. El muestreo se realizó por D. Gimeno y J. L. Fernández-Turiel.

## BIBLIOGRAFIA

- Clariana, P., García-Sansegundo, J., Gavaldá, J. (2009): The structure in the Bagnères de Luchon and Andorra cross sections (Axial Zone of the central Pyrenees). *Trabajos de Geología*, 29: 175-181.
- Delgado Martín, J., Soler i Gil, A. (2010): Ilvaite stability in skarns from the northern contact of the Maladeta batholith, Central Pyrenees (Spain). *European Journal of Mineralogy*, 22: 363-380.
- Fernandez-Turiel, J.L. (1983): *Prospección estratégica de la cuenca hidrográfica del río Garona (Vall d'Aran, Lleida)*. Universitat de Barcelona, Facultat de Ciències Geològiques, Barcelona, 244 p.
- Fernandez-Turiel, J.L., Viladevall Sole, M., Gimeno Torrente, D., Durán Barrachina, M.E. (1986): *Prospección estratégica de la cuenca hidrográfica superior del río Garona (Vall D'Aran, Lleida)*. *Revista d'Investigacions Geològiques*, 42-43: 125-134.
- Fernandez-Turiel, J., Rejas, M., Rodríguez-Gonzalez, A., Lobo, A. (2016): Geoquímica dels sediments de la xarxa de drenatge del riu Garona a la Val d'Aran. En: Vilà, M., Herms, I., Cirés J. (coord.) (2016): *Geoquímica ambiental a Catalunya. Recull d'articles*. Monografies tècniques de l'Institut Cartogràfic i Geològic de Catalunya, 5-5 (en prensa).
- Kleinsmiede, W.F., (1960): Geology of the Valle de Arán, Central Pyrenées. *Leidse geologische mededelingen*, 25: 129-245.
- Oliva-Urcia, B., Casas, A.M., Ramón, M.J., Leiss, B., Mariani, E., Román-Berdiel, T. (2012): On the reliability of AMS in ilmenite-type granites: an insight from the Marimanha pluton, central Pyrenees. *Geophysical Journal International*, 189: 187-203.
- Vergés, J., Fernández, M., Martínez, A. (2002): The Pyrenean orogen: pre-, syn-, and post-collisional evolution. *Journal of the Virtual Explorer*, 8: 55-74.
- Vilà, M., Herms, I., Cirés, J. (coord.) (2016): *Geoquímica ambiental a Catalunya. Recull d'articles*. Monografies tècniques de l'Institut Cartogràfic i Geològic de Catalunya, 5-5 (en prensa).
- Zwart, H.J. (1964). The structural evolution of the Paleozoic of the Pyrenees. *Geol. Rundsch.*, 53: 170-205.