

*La contaminación por metales pesados en las Rías Baixas gallegas: nuevos valores de fondo para la Ría de Vigo (NO de España)*

*Heavy metal pollution in the Galician Rías Baixas: new background values for Ría de Vigo (NW Spain)*

B. RUBIO, M. A. NOMBELA y F. VILAS

Departamento de Xeociencias Mariñas e Ordenación do Territorio. Facultade de Ciencias de Vigo. Universidade de Vigo. Campus Lagoas Marcosende s/n. 36200 Vigo.

## RESUMEN

La valoración de la contaminación de un área dada depende en gran medida de la determinación precisa de los denominados valores de fondo o naturales. Numerosos autores han aportado valores de fondo para las Rías basándose en distintos análisis estadísticos y de muestras superficiales. En este trabajo se revisan y proponen nuevos valores de fondo basándose en los valores de concentración de metales pesados determinados mediante espectrometría de absorción atómica y fluorescencia de rayos X de un testigo profundo recogido en una zona muy contaminada de la Ría de Vigo. Se confirman los valores de fondo previos para Fe, Al, Mn, Ti, Ni, Co y Zn. Se proponen unos valores nuevos para Cu, Cr y Pb de 20, 55 y 25  $\mu\text{g g}^{-1}$ , respectivamente.

Se revisan y discuten los métodos para minimizar el efecto tamaño de grano, comparando la normalización por Al y por Rb. En este sentido, se enfatiza la acción diluyente de los carbonatos en los sedimentos que puede llegar a enmascarar dicho efecto.

Con los nuevos valores de fondo aportados se reinterpreta el estado de contaminación de la Ría de Vigo, que muestra valores moderados para Cu, Zn y Cr, pero considerables para Pb, especialmente en la ensenada de San Simón. El

cálculo de un índice de contaminación metálica (ICM) permite delimitar las áreas contaminadas y grado de afectación por estos metales. La ensenada de San Simón y las proximidades a la zona portuaria de Vigo son las partes más afectadas, en respuesta a la influencia industrial.

**Palabras clave:** metales pesados, valores de fondo, contaminación, registro sedimentario reciente.

## ABSTRACT

Pollution assessment in a given area depends mostly on the accurate determination of the so-called background values. Several authors have reported different background values for the Rías based on different statistical analyses but using only surface samples. New background values are proposed based on the metal concentrations determined by different techniques (atomic absorption spectrometry –AAS– and X-ray fluorescence –XRF–) for a long gravity core collected in a very highly polluted area in the Ría de Vigo. The validity of some previous background values is confirmed for Fe, Al, Mn, Ti, Ni, Co and Zn. New background values are proposed for Cu, Cr and Pb, 20, 55 and 25  $\mu\text{g g}^{-1}$ , respectively.

We revise the methods to minimize grain size effect, comparing the normalization with Al and Rb. In this sense, the diluting effect of the carbonates, masking the grain size effect, is emphasized.

The contamination status for the Ría de Vigo is reinterpreted with the new background values. Moderate pollution for Cu, Zn and Cr was found. For Pb pollution was substantial in general terms, being very high in the bay of San Simón. The calculation of a metal pollution index allowed us to delimitate the areas and pollution grades caused by these metals. The bay of San Simón and the surroundings of Vigo harbour were the most affected areas, showing the industrial influence.

**Key words:** heavy metals, background values, pollution, recent sedimentary record.

## INTRODUCCIÓN

Son numerosos los trabajos sobre metales pesados tanto en agua como en sedimentos de zonas litorales del mundo. En particular en las rías gallegas en los últimos años ha habido una creciente preocupación por el tema plasmada en abundantes estudios encaminados a evaluar el estado de contaminación de las rías (Barreiro *et al.*, 1988; Barreiro, 1991; Carral, 1992; Carral *et al.*, 1992; Barreiro *et al.*, 1994; Marcet, 1994; Nombela *et al.*, 1994; Carral *et al.*, 1995; Rubio *et al.*, 1995; Rubio *et al.*, 1996, Belzunce *et al.*, 1997; Carballeira *et al.*, 1997; Marcet *et al.*, 1997; Pye *et al.*, 1998; Rubio *et al.*, 1998; Rubio *et al.*,

2000a, entre otros). Es precisamente en el litoral de Galicia donde se concentra la mayor parte de la población de esta comunidad autónoma, siendo un fiel reflejo de lo que ocurre a nivel mundial, lo que implica la existencia de varios núcleos urbanos y áreas industriales de considerable importancia. Ambas actividades llevan asociadas un riesgo potencial de contaminación por metales pesados de aguas y sedimentos litorales, que se puede minimizar con planes preventivos de saneamiento y tratamiento previo de los residuos antes de ser vertidos al medio natural. Esta situación es especialmente relevante en zonas como las Rías Baixas donde, además de las actividades ya reseñadas, se unen otras como es el turismo y el cultivo de bivalvos en bateas y en bancos arenosos que precisan una calidad medioambiental adecuada y aportan grandes beneficios económicos para la zona. En concreto, para la Ría de Vigo el mayor núcleo de población lo constituye la propia ciudad de Vigo y su área de influencia con un total de 287000 habitantes (INE, Padrón, 1996). Entre las actividades industriales predominantes se destacan las de la construcción naval, fabricación de automóviles, siderurgia y cerámicas, entre otras (Souto *et al.*, 1999). Trabajos recientes destacan la influencia en la ría de algunas de las industrias citadas (Marcet, 1994; Álvarez-Iglesias *et al.*, 2000 a, b).

Los análisis de aguas son la vía más obvia para cuantificar el grado de contaminación existente, pero no son fáciles de realizar pues las concentraciones de metales en disolución son muy bajas, y hay grandes probabilidades de contaminar las muestras durante la recogida y análisis. Además, los metales transportados en ecosistemas acuáticos, debido a su baja solubilidad, se fijan rápidamente sobre el material sólido (Förstner y Wittman, 1981). La unión del metal con el material en suspensión llevará, en último término, a la incorporación de los elementos traza al sedimento. Es por ello, que los sedimentos son un almacén altamente concentrado de metales, con concentraciones varios órdenes de magnitud superior a los de las aguas adyacentes, tanto intersticiales como suprayacentes (Tessier y Campbell, 1988). Esta mayor concentración metálica junto con su fácil muestreo, manejo y análisis químico hacen preferibles los estudios de sedimentos frente a las aguas (Badri y Aston, 1983; Luoma, 1990). Además, los sedimentos se pueden considerar como un banco de información del medio ambiente dada su "capacidad de memoria", de tal modo que la columna sedimentaria nos permite reconstruir el registro histórico reciente de la contaminación costera (Valette-Silver, 1993; Rubio *et al.*, 1996)

Ahora bien, el primer factor clave a la hora de evaluar el grado de contaminación en un área dada radica en la determinación de los denominados valores de fondo o "background". Rubio *et al.* (2000a) demuestran como la elección de uno u otro valor de fondo condiciona la interpretación geoquímica de un área. Otro factor que influye de manera decisiva es el efecto del tamaño de grano y su relación con el comportamiento de los metales durante la diagénesis. En este trabajo se presenta una revisión de estos factores en los sedimentos de las Rías Baixas y se aportan nuevos datos para mejorar los valores de fondo de la Ría de Vigo.

## DETERMINACIÓN DE LOS VALORES DE FONDO

El valor de fondo o “background” de un determinado metal pesado en un sedimento es el contenido natural en ese metal (sin intervención humana). Dicho valor va a estar en función de la geoquímica del área fuente de los sedimentos en cuestión. Por lo tanto para hablar de un enriquecimiento antropogénico o contaminación por un metal pesado, hemos de conocer previamente su valor de fondo. Hasta la fecha se han utilizado como referencia de niveles de fondo, básicamente dos tipos de datos:

1. Valores medios de metales en la corteza terrestre (Taylor, 1964) o valores promedio para lutitas (Turekian y Wedepohl, 1961), como por ejemplo en los trabajos de Rule (1986); Araujo *et al.* (1988); Emmerson *et al.* (1997) o Lee *et al.* (1998), entre otros.
2. Valores determinados, por diversos métodos, en la misma zona de estudio, como son:
  - a) Selección de estaciones presumiblemente limpias de contaminación (Barreiro *et al.*, 1988; Subramanian y Monachandran, 1990; Lee *et al.*, 1998).
  - b) Métodos estadísticos que, entre otros, incluyen: técnicas de regresión múltiple (Summers *et al.*, 1996), análisis de componentes principales (Rubio *et al.*, 2000b), selección del primer percentil de las distribuciones acumuladas de la concentración de metales (Barreiro *et al.*, 1988), determinación de poblaciones homogéneas basada en el análisis de las curvas de distribución de frecuencias (Carral *et al.*, 1995).

Así, por ejemplo Barreiro (1991) obtiene unos valores de fondo para las Rías combinando la información obtenida a partir de zonas intermareales presumiblemente limpias para la Ría de Pontedeume, y el análisis de componentes principales.

Posteriormente, Carral *et al.* (1995) determinan valores de fondo basándose en el análisis de las curvas de distribución de frecuencias acumuladas transformadas en una sucesión log-normal, combinado con el análisis modal. Estos últimos autores interpretan las poblaciones homogéneas correspondientes a tramos rectos de la gráfica como niveles base, umbral y contaminado, obteniendo valores de fondo para sedimentos intermareales en Galicia para cuencas sobre granitos y sobre esquistos y gneises.

Recientemente, Rubio *et al.* (2000b) obtienen valores de fondo para la Ría de Vigo mediante análisis de componentes principales, interpretando como contenidos naturales los de aquellas muestras que se sitúan próximas al origen de coordenadas y tomando el valor medio de estas muestras como el valor de fondo. Sus resultados son, para algunos metales, similares a los obtenidos por Barreiro (1991) y Carral *et al.* (1995), mientras que para otros metales son intermedios entre ambos.

Sin embargo, la técnica más recomendada para el establecimiento de los valores de fondo para una zona en concreto, es el análisis de testigos sedimentarios lo suficientemente profundos como para tener registro de sedimentos de edad anterior a la etapa industrial del hombre (Angelidis y Aloupi, 1995). En sedimentos submareales no es fácil conseguir testigos que lleguen hasta ese nivel, de ahí que hasta la fecha para las Rías Baixas se hayan venido usando las alternativas mencionadas que en todos los casos se refieren a sedimentos superficiales. En este trabajo y con la finalidad de validar los datos preexistentes se ha tomado un testigo K1 (corer de gravedad) en la zona submareal de la parte interna de la Ría de Vigo, en un área altamente impactada antrópicamente, concretamente en el transecto Vigo-Moaña (Rubio *et al.*, 2000a). Se contrastarán y combinarán los resultados con datos procedentes de estudios previos en muestras superficiales y verticales de la Ría de Vigo con la finalidad de reinterpretar el estado de contaminación en la Ría.

## MATERIAL Y METODOLOGÍA

En la figura 1 se presenta la distribución espacial de las muestras superficiales, testigos subsuperficiales y del testigo profundo utilizados en este estudio. Las muestras superficiales se tomaron con una draga *Shipeck*, los testigos subsuperficiales con un corer de gravedad de 1.5 m de longitud de lanza y 6 cm de diámetro, mientras que el testigo profundo (K1) se recogió con un corer de gravedad de 6 m de longitud de lanza y 9 cm de diámetro.

El testigo K1 tiene una longitud de 288 cm y de él se seleccionaron 15 muestras a profundidades variables a partir de 210 cm, con una edad aproximada de más de 1000 años BP, teniendo en cuenta la tasa de sedimentación en las rías (Diz *et al.*, 2001) y que por ello se sitúa en niveles preindustriales. En esas muestras se determinaron las propiedades generales del sedimento: textura, materia orgánica y contenido en carbonato cálcico. Todos los análisis se realizaron siguiendo las técnicas habituales (Guitián y Carballas, 1976). La distribución granulométrica y de los contenidos en materia orgánica y carbonato cálcico de muestras superficiales en la Ría de Vigo puede verse en detalle en Vilas *et al.*, 1995. Si bien, en términos generales, las muestras de las zonas interna y media de la ría son ricas en fangos con altos contenidos en materia orgánica y relativamente bajos porcentajes de carbonato cálcico y con un carácter marcadamente reducido, a excepción de una pátina superficial oxidada de 1 o 2 mm. Por contra las muestras de zonas externas y marginales de la ría se caracterizan por un mayor predominio de materiales gruesos (arenas y gravas) con mayores porcentajes de carbonato cálcico y bajos porcentajes de materia orgánica y son muestras con un carácter más oxidante que las de la zona interna.

Los resultados de estas propiedades para los testigos subsuperficiales concuerdan con las tendencias comentadas de los sedimentos superficiales y en concreto las del testigo K1 se muestran en la figura 2. En ella podemos apreciar

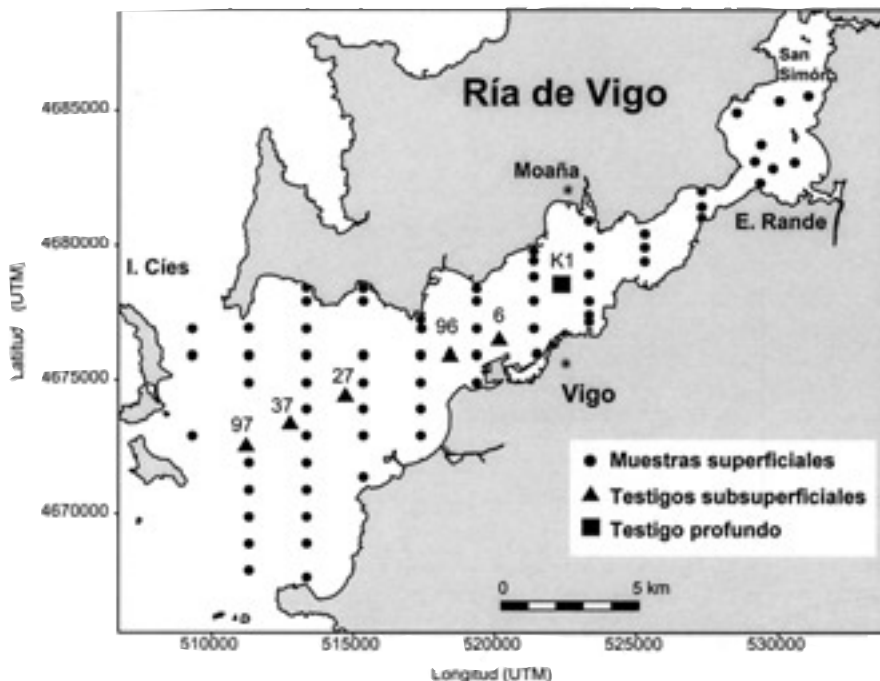


FIG. 1.—Localización de muestras superficiales (círculos), testigos subsuperficiales (triángulos), y testigo de gravedad profundo (cuadrado).

FIG. 1.—Location of surface samples (dots), subsurface corers (triangles), and long gravity corer (square).

un predominio de fangos (más de un 80% de finos en todos los casos). El contenido en la fracción grava no supera el 6%, siendo éste de naturaleza bioclástica lo que contribuye al contenido elevado en  $\text{CaCO}_3$  total (media =  $13.35 \pm 3.36$ ), alcanzando valores de hasta un 22% a la profundidad de 286 cm. Sin embargo, los carbonatos de la fracción fina (valor medio próximo al 8%) representan un porcentaje elevado del  $\text{CaCO}_3$  total y muestran una clara tendencia de aumento hacia la base del testigo (Fig. 2b). El contenido en materia orgánica, con valores medios para el testigo de  $9.79 \pm 1.05$ , es igualmente elevado como es característico en zonas internas de ría (Vilas *et al.*, 1995; Vilas *et al.*, 1996; Vilas *et al.*, 1999).

Además y con la finalidad de obtener y/o validar valores de fondo previos se determinó la concentración de metales pesados tanto mediante absorción atómica (AA) previa digestión triácida ( $\text{HF}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ) en microondas, como mediante fluorescencia de rayos X (FRX). Últimamente esta técnica se está imponiendo por la sencillez en el protocolo de preparación de las muestras, su rapidez, el coste relativamente bajo de la determinación, y su mayor resolución analítica (Cook *et al.*, 1997).

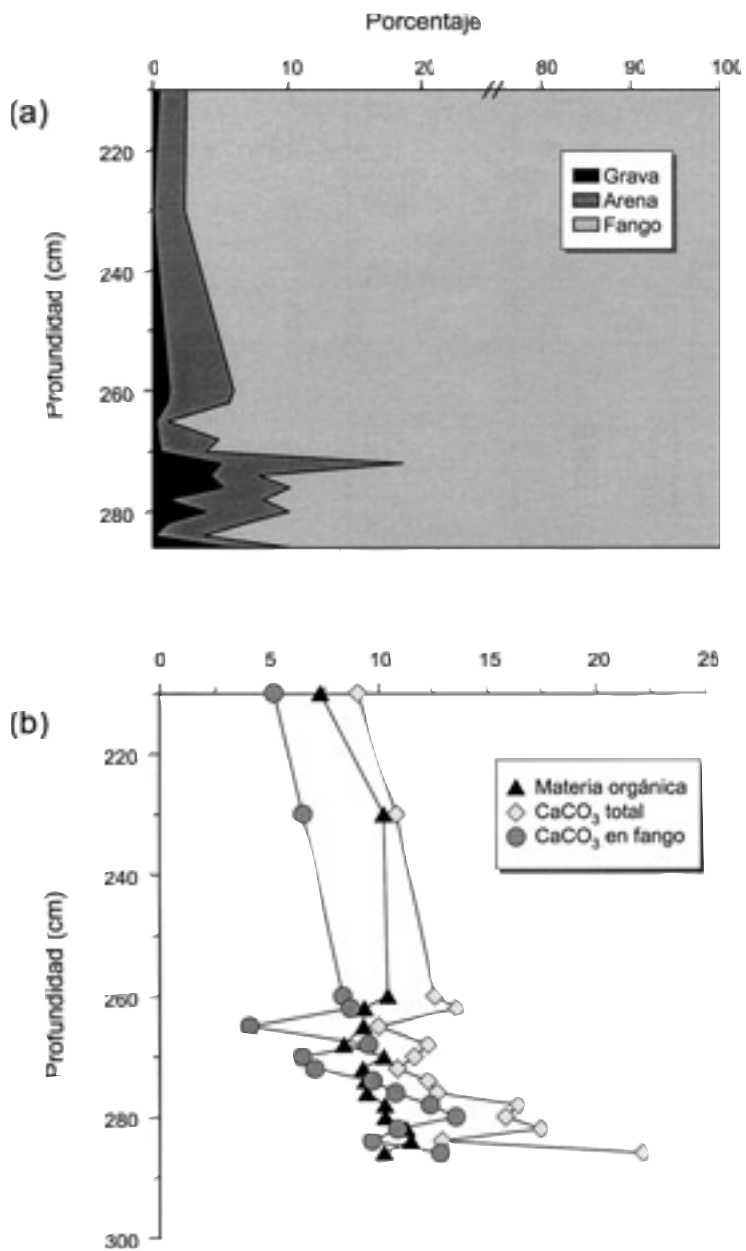


FIG. 2.—a) Características texturales del testigo K1. b) Porcentajes de materia orgánica y carbonato cálcico total y en fracción fango del testigo K1.

FIG. 2.—a) Textural characteristics of core K1. b) Organic carbon and calcium carbonate content in total and mud fraction of core K1.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 3 se comparan los valores medios obtenidos por cada uno de los métodos. En primer lugar destacamos las diferencias obtenidas con ambos métodos, siendo los valores medios obtenidos con AA significativamente inferiores (test t,  $p < 0.001$ ) a los de FRX para Al, Fe, Mn, Zn y Cr. Los únicos elementos para los que se obtuvieron mayores valores medios con AA fue para Pb, Cu y Ni, aunque para estos dos últimos elementos las diferencias no son significativas. Así pues, la técnica analítica elegida para la determinación del contenido en metales pesados es otro factor que contribuye a complicar los estudios sobre contaminación metálica en sedimentos ya que influye, tanto en el valor absoluto del contenido como en la calidad del mismo (desviación estándar menor). El análisis de muestras de sedimentos estuarinos certificados (MESS-1) confirmó una mayor eficacia de la FRX frente a la AA (Tabla 1). Como puede apreciarse en la tabla, los valores del contenido metálico para la muestra de referencia son sistemáticamente menores y más alejados del valor certificado para AA que para FRX. Nuestros datos concuerdan con los de Cook *et al.* (1997) quienes concluyen que la FRX es la técnica más fiable a la hora de detectar la auténtica concentración metálica total en un sedimento, lo cual además reafirma la eficacia y utilidad de técnicas no destructivas que evitan la manipulación previa de las muestras.

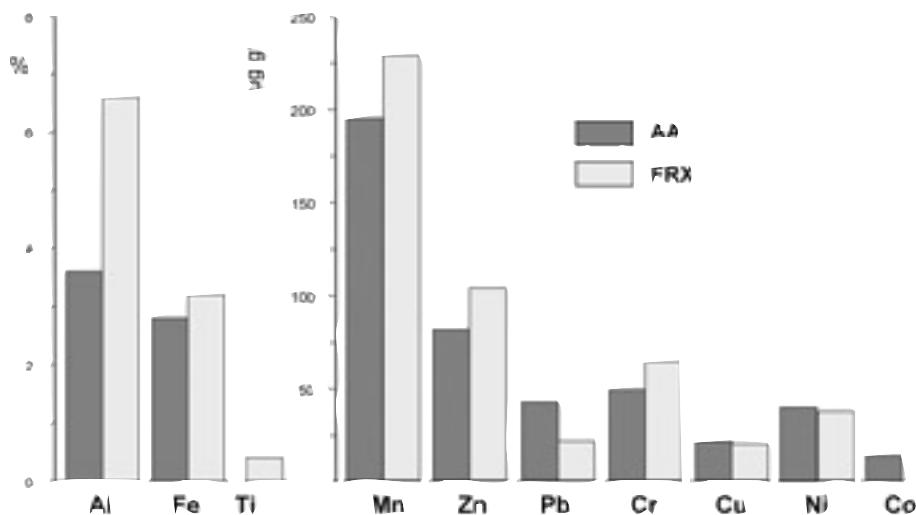


FIG. 3.—Valores medios de la concentración de diversos metales en las muestras del testigo K1 mediante absorción atómica (AA) y fluorescencia de rayos X (FRX).

FIG. 3.—Mean value of the concentration of several metals in core K1 measured by atomic absorption spectrometry and X-ray fluorescence.



MESS-1					
Metal	Valor certificado	AA	Límite de detección*	FRX	Límite detección*
Al (%)	—	4,69 ± 0,9	200	6,3 ± 0,5	500
Fe (%)	—	2,44 ± 0,1	10	3,1 ± 0,2	14
Ti (%)	—	—	200	0,5 ± 0,03	6
Mn (µgg <sup>-1</sup> )	513 ± 25	427,3 ± 1,8	4	481,3 ± 6,9	13
Zn (µgg <sup>-1</sup> )	191 ± 17	175,8 ± 13,5	1	190 ± 6	9
Cu (µgg <sup>-1</sup> )	25,1 ± 3,8	21,8 ± 0,4	2	26 ± 1,5	6
Pb (µgg <sup>-1</sup> )	34 ± 6,1	12,6 ± 1,5	10	35 ± 4,2	6
Cr(µgg <sup>-1</sup> )	71 ± 11	46,9 ± 3,6	5	73 ± 8,2	10
Ni (µgg <sup>-1</sup> )	29,5 ± 2,7	22,6 ± 0,1	10	29 ± 2,1	6
Co(µgg <sup>-1</sup> )	—	11,6 ± 0,1	5	—	—

\* en (µgg<sup>-1</sup>) para todos los elementos.

TABLA 1.—Comparación entre los valores certificados del contenido en metales pesados para la muestra patrón (MESS-1) y los valores obtenidos por espectrometría de absorción atómica (AA) y por fluorescencia de rayos X (FRX).

TABLE 1.—Comparison between heavy metal content certified values of the reference sample (MESS-1) obtained by atomic absorption spectrometry (AAS) and X-ray fluorescence (XRF).

Asimismo, en la figura 4, donde se muestran los valores obtenidos para los elementos mayoritarios (Fig. 4a) y traza (Fig. 4b) a cada profundidad y para los dos procedimientos analíticos, puede verse una mayor irregularidad en los valores de AA por ejemplo para Pb, Ni, Cr y Zn frente a la FRX. En esta figura se comparan los valores obtenidos para el testigo K1 con los valores de fondo anteriormente mencionados, donde la línea con la letra B corresponde al valor de fondo de Barreiro (1991), C al de Carral *et al.* (1995) recalculado por Rubio *et al.* (2000b) en función de la litología de la Ría de Vigo, R al de Rubio *et al.* (2000b) y T al valor de lutitas promedio de Turekian y Wedepohl (1961).

Cuando comparamos estos valores se observa, en términos generales, una mayor similitud para FRX con los valores de fondo preestablecidos, fundamentalmente con los regionales (B, C y R). Claramente se aprecia que los valores de fondo de T son muy superiores para Cr, Co, Fe, Mn, Cu y Ni por lo que no serían válidos. Únicamente están próximos a Zn, Pb, Al y Ti aunque para estos dos últimos, en ausencia de otros valores de fondo regionales, se ajustan mucho mejor los valores de R. De igual modo, los valores de Fe, Ti, Mn, Zn, Co y en menor medida Ni son prácticamente iguales a los valores de fondo de R, lo que confirma su validez. Por el contrario, los valores para Pb, Cu y Cr son los que más difieren con relación a los valores de fondo regionales. Así, para Cu son inferiores a todos y para Pb son intermedios entre B y R, aunque para éste último elemento los valores para FRX están más próximos a los de T y B. Es posible que el valor de fondo que propone R para Pb esté valorado en exceso,

debido a que probablemente todos los sedimentos superficiales de la Ría de Vigo estén influenciados por los vertidos procedentes de una fábrica de cerámicas situada en la Ensenada de San Simón, tal y como queda recogido por Álvarez-Iglesias *et al.* (2000a), los cuales registraron valores de más del 6% de

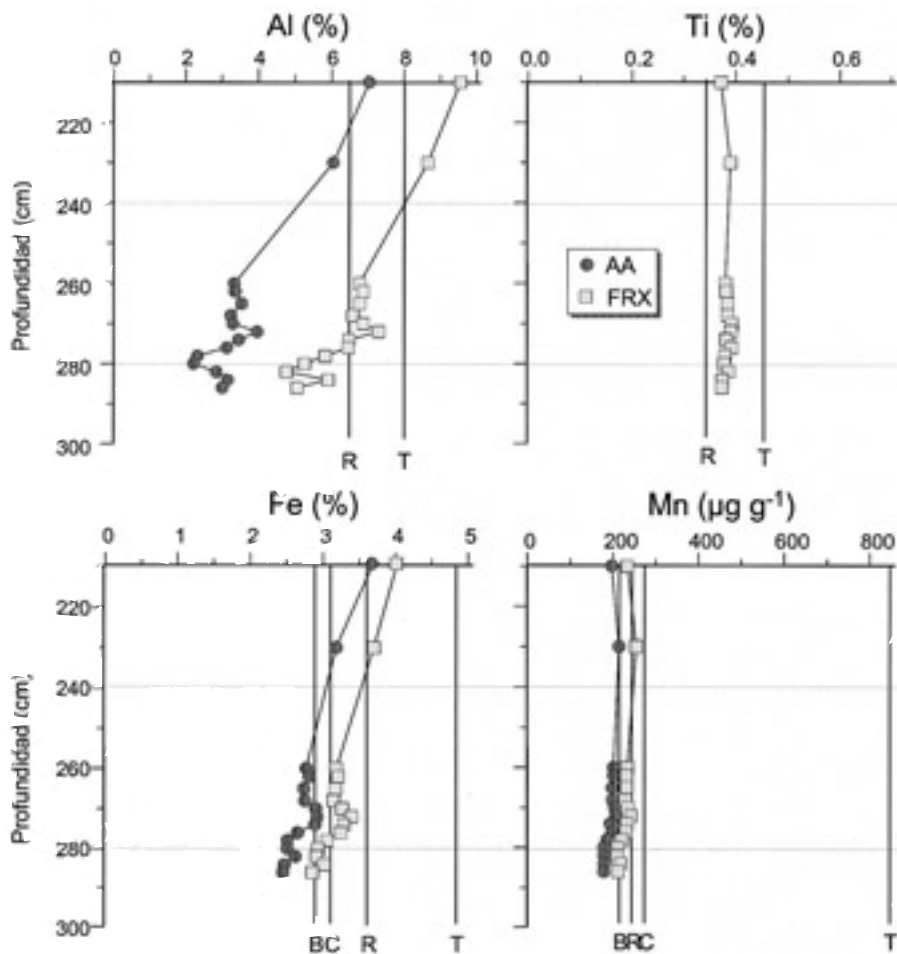
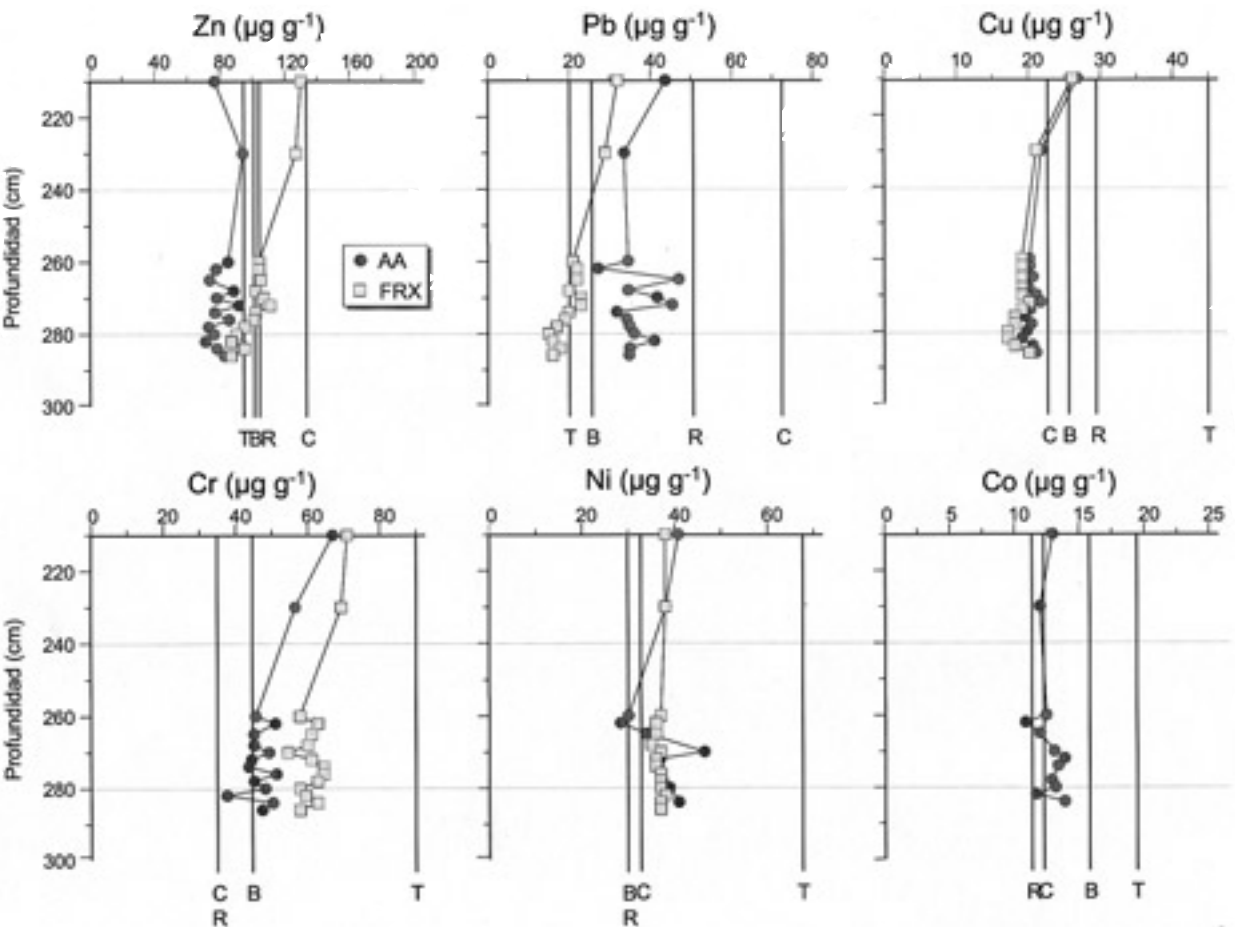


FIG. 4.—Variación con la profundidad en el testigo K1 de los metales estudiados determinados mediante absorción atómica (AA) y fluorescencia de rayos X (FRX). Fig. 4a. Elementos mayoritarios: Al, Ti, Fe y Mn. Fig. 4b. Elementos traza: Zn, Pb, Cu, Cr, Ni y Co. B = valor de fondo de Barreiro (1991), C = valor de fondo de Carral *et al.* (1995), R = valor de fondo de Rubio *et al.* (2000b) y T = valor de lutitas promedio de Turekian y Wedepohl (1961).

FIG. 4.—Metal content variation with depth in core K1 using atomic absorption spectrometry (AAS) and X-ray fluorescence (XRF) techniques. Fig. 4a Major elements: Al, Ti, Fe and Mn. Fig. 4b. Trace elements: Zn, Pb, Cu, Cr, Ni y Co. B = background value from Barreiro (1991), C = background value from Carral *et al.*, (1995), R = background value from Rubio *et al.* (2000b) and T = average shale value from Turekian y Wedepohl (1961).

Pb próximos a la zona de vertido. Si se consideraran válidos los valores de FRX para este elemento (Fig. 4b) dada su menor variabilidad, el nivel de fondo puesto en este trabajo para el Pb es de  $25 \mu\text{g g}^{-1}$ .



Algo similar puede suceder con el Cu de modo que realmente no existan zonas limpias (es decir, con valores naturales sin influencia humana apreciable) en muestras superficiales de las rías, lo que haría poco fiables los valores de fondo previos de R. Ambas técnicas dan valores muy similares (Fig. 3), por lo que podríamos fijar el valor de fondo para el Cu en  $20 \mu\text{g g}^{-1}$ , no muy diferentes de los valores de C y B ( $22,5$  y  $25 \mu\text{g g}^{-1}$ , respectivamente).

Con respecto al Cr los valores de AA están próximos a los de B si bien los de FRX son algo superiores. La variabilidad que presentan tanto los valores de FRX como de AA es muy similar, lo que nos hace proponer como valor de fondo el de  $55 \mu\text{g g}^{-1}$ , valor intermedio entre ambas técnicas analíticas. En cualquier caso para este elemento los valores de fondo regionales estarían infravalorados. Esta infravaloración ya fue propuesta por Rubio *et al.*, (1995) debido a las diferentes pautas de distribución geográfica de este elemento en comparación con otros típicamente antropogénicos (Cu, Zn y Pb) en la Ría de Pontevedra. Nombela *et al.* (1994) llegaron a conclusiones similares estudiando testigos verticales en la ensenada de San Simón. Sin embargo, los patrones de distribución superficial de este elemento en la Ría de Vigo reflejan un claro enriquecimiento en zonas próximas a la zona portuaria con valores que superan los  $100 \mu\text{g g}^{-1}$  y por el contrario valores mínimos inferiores a  $40 \mu\text{g g}^{-1}$  en la zona axial de la Ría (Rubio *et al.*, 2000a). Debe tenerse en cuenta también que el trabajo de Rubio *et al.* (2000a) se ha llevado a cabo con espectroscopía de emisión por plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES) y como hemos visto determinados elementos son extremadamente sensibles al método de determinación. No obstante, el Cr es un elemento especialmente sensible a condiciones redox, que determinan la presencia de diferentes formas de este elemento ( $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ) con distinto grado de solubilidad, lo que dificulta notablemente la determinación de sus valores de fondo en sedimentos litorales.

Además para el testigo K1 se observa que casi todos los metales estudiados varían en la vertical de un modo similar, produciéndose las mismas variaciones, en términos de aumento o disminución del contenido metálico, a las mismas profundidades. A las profundidades de 210, 230, 274 y 284 cm aumenta la concentración metálica (Fig. 4) en niveles de tamaño de grano más fino, es decir, existe una clara correspondencia entre la disminución en el contenido metálico en profundidad y el aumento en el tamaño de grano (Fig. 2). Este efecto del tamaño de grano se trata en detalle en el siguiente apartado.

## CORRECCIÓN DEL EFECTO TAMAÑO DE GRANO

Es bien conocido que la granulometría controla el contenido en metales pesados de una muestra, ya que tienden a ser más abundantes en los sedimentos finos debido a la alta superficie específica de los mismos que ofrecen una mayor superficie de adsorción, y también debido a la atracción iónica de la carga ne-

gativa de las partículas arcillosas (McCave, 1984; Horowitz y Elrick, 1987). Por otra parte, la materia orgánica que funciona como un complejante para algunos metales pesados, se concentra en las partículas finas y acentúa el efecto del tamaño de grano (Wangersky, 1986). Este efecto ha sido constatado en trabajos previos en las Rías (Rubio *et al.*, 1995, 2000a) donde puede verse la correlación positiva de los metales con las fracciones más finas y el mayor contenido en materia orgánica y una correlación negativa de los mismos para tamaños de grano más grueso y mayor concentración de  $\text{CaCO}_3$ . En la figura 5 se muestran ejemplos de algunas de estas relaciones, que en general reflejan esa tendencia general. Vemos así la asociación característica del Pb y el Cu con la materia orgánica, la relación del Ni con la fracciones más finas y también el efecto diluyente (correlación negativa) que suelen ejercer los carbonatos sobre el contenido metálico, tomando como ejemplo la concentración de Zn frente al % de  $\text{CaCO}_3$ .

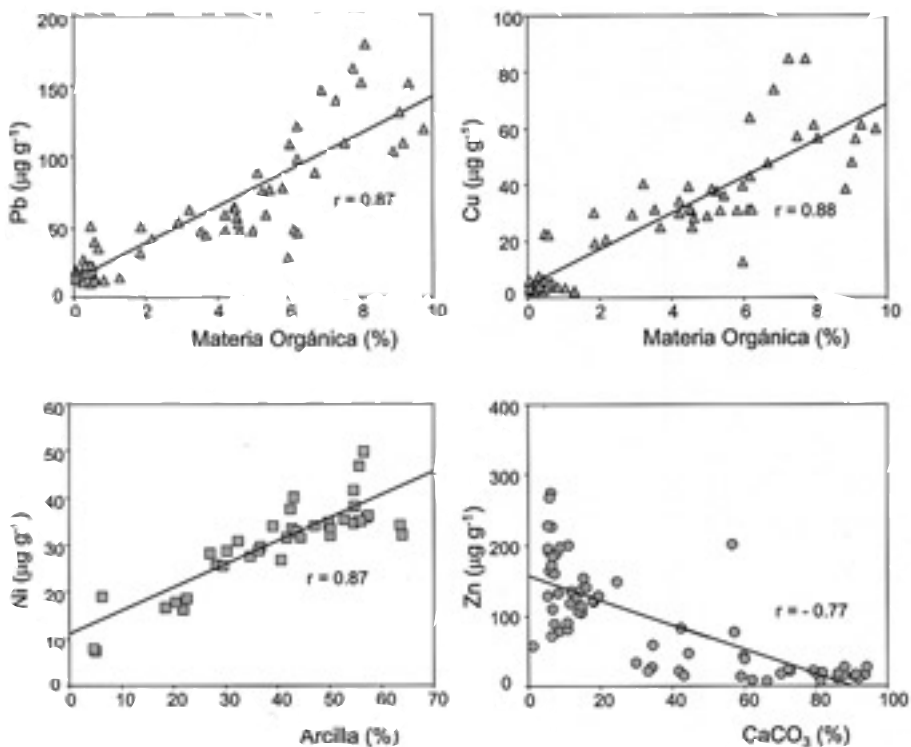


FIG. 5.—Rectas de regresión entre algunos metales y el contenido en materia orgánica, arcilla y carbonato cálcico para las muestras superficiales de la Ría de Vigo.

FIG. 5.—Regression lines between several metals and organic matter, clay and calcium carbonate contents for surface samples in the Ría de Vigo.

Para paliar este efecto del tamaño de grano se suelen seguir dos procedimientos, uno consiste en analizar sólo la fracción fina de la muestra, y el otro consiste en normalizar los valores utilizando un elemento conservativo que esté asociado a las arcillas. Para el primer procedimiento no hay acuerdo (Förstner y Witmann, 1981; Ackerman *et al.*, 1983; Klamer *et al.*, 1990) sobre la fracción a separar y la conveniencia o no de la separación por varios motivos. En primer lugar es difícil la comparación de los análisis realizados sobre fracciones diferentes por distintos laboratorios. En segundo lugar, es de destacar el hecho de que la mayor parte de los valores de fondo que se manejan en la bibliografía están hechos sobre fracción total. En tercer lugar, otros autores no son partidarios de la separación porque consideran que algunos metales se asocian con las fracciones más gruesas, ya sea formando agregados o pellets constituidos por partículas finas y materia orgánica, ya sea como recubrimientos (“coatings”), que pueden contener elevadas concentraciones de metales. Rubio *et al.* (1999) han reconocido pellets y recubrimientos en los sedimentos de las rías (Fig. 6). Por el contrario, Salomons y Förstner (1984) y Araujo *et al.* (1988), defienden el uso de la fracción menor de 63  $\mu\text{m}$  para minimizar el efecto de la textura en los resultados de contenido en metales pesados. Para sedimentos correspondientes a testigos de la Ría de Pontevedra, Rubio *et al.* (1996) concluyeron que a pesar de analizar sólo la fracción menor de 63  $\mu\text{m}$  no pudieron compensar el efecto tamaño de grano.

Por otra parte, la separación tiene el inconveniente de que el protocolo analítico es muy largo y requiere mucho tiempo, por lo que muchos autores prefieren el procedimiento de normalización de los resultados. Se utilizan diversos métodos que van desde la simple relación entre el metal y el tamaño de grano (Biksham *et al.*, 1991; Zwolsman *et al.*, 1996) o el metal y el elemento normalizador (Grant y Middleton, 1990; Daskalakis y O'Connor, 1995, entre otros), hasta métodos más complejos basados en análisis de regresiones (Rowlatt y Lovell, 1994; Summers *et al.*, 1996). La más habitual es la primera, si bien no hay consenso sobre cual de los constituyentes es el más apropiado para la normalización. Un acuerdo que suele aceptarse es que debe cumplir dos condiciones: que esté asociado a las partículas finas, y que su concentración no se vea alterada antropogénicamente (Ackerman, 1980). Los constituyentes más utilizados son Al, Fe, Li y C orgánico total, y en menor medida otros como Cs y Rb.

El Al es un elemento conservativo y un constituyente mayoritario de los minerales de arcilla que han utilizado de forma satisfactoria muchos autores (Ryan y Windom, 1988; Sinex y Wright, 1988; Balls *et al.*, 1997; Covelli y Fontolan, 1997). Para los sedimentos de las Rías gallegas el Al es el que mejores resultados ha ofrecido (Nombela *et al.*, 1994; Marcet *et al.*, 1997; Rubio *et al.*, 1998; Rubio *et al.*, 2000a).

El Fe ha sido muy empleado como normalizador en sedimentos marinos y estuáricos (Ackerman, 1980; Tkalin *et al.*, 1996; Emmerson *et al.*, 1997; Lee *et al.*, 1998). Aunque el Fe no es un elemento matriz como el Al (lo que lo inhabilitaría como normalizador), sin embargo, dada su asociación a superficies, su

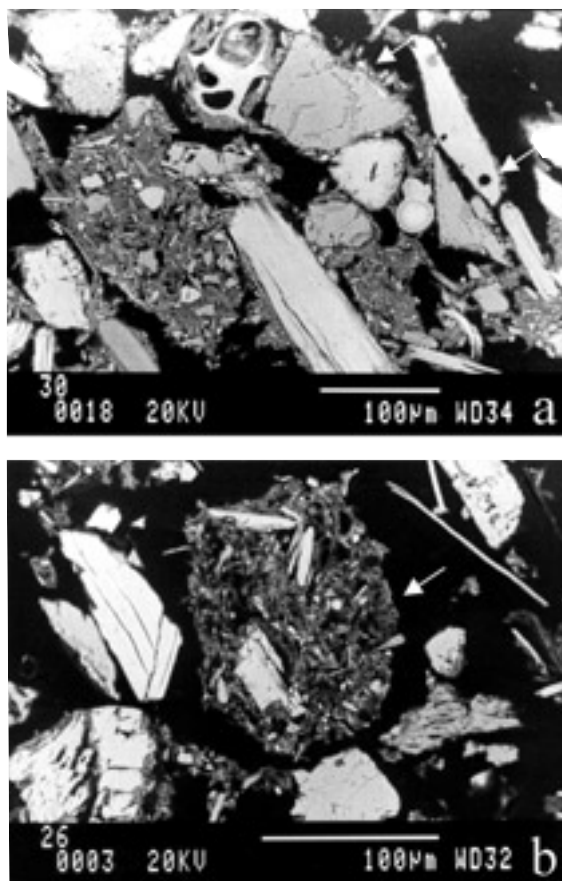


FIG. 6.—Micrografías tomadas al microscopio electrónico de barrido con electrones retrodispersados en muestras de las Rías Bajas. a) Recubrimiento exterior de granos por partículas finas (flechas). b) Pelet de unas 100 µm constituido por partículas finas y materia orgánica (flecha). Modificado de Rubio *et al.* (1999).

FIG. 6.—Backscattered electron images of surface samples from Rías Bajas. a) Fine particles as coatings around grains (arrows). b) Pellet 100 µm long, formed by fine particles and organic matter (arrow). Modified from Rubio *et al.* (1999).

comportamiento y geoquímica en ambientes óxicos y anóxicos son similares a las de muchos elementos traza. En la Ría de Vigo, Rubio *et al.* (2000a) han descartado el uso del Fe como normalizador debido al notable enriquecimiento en la zona interna de la Ría (Fig. 7). Otros autores (Din, 1992) han citado también acumulaciones de componentes de Fe en sedimentos costeros. Otro inconveniente del Fe es su gran movilidad durante la diagénesis (Finney y Huh, 1989), lo que hace difícil distinguir la concentración antropogénica de la diagénica.

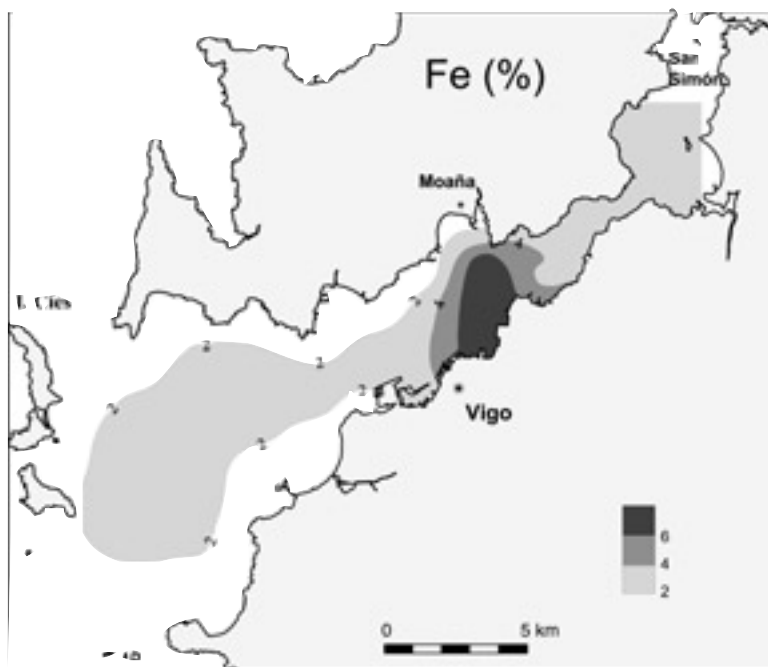


FIG. 7.—Distribución del contenido en Fe (%) en los sedimentos superficiales de la Ría de Vigo.  
 FIG. 7.—Distribution of Fe (%) in surface sediments of the Ría de Vigo.

Loring y Rantala (1992) sugieren usar el Li para sedimentos gruesos con bajo contenido en aluminosilicatos (<1% de Al). También Loring (1990), Din (1992), Loring *et al.* (1995) lo recomiendan para sedimentos costeros de latitudes altas sometidos a glaciaciones. Para sedimentos de las rías no recomendamos su uso, ya que en Galicia la influencia de las glaciaciones Cuaternarias ha sido mínima (Vidal Romaní, 1989).

Daskalakis y O'Connor, 1995 y Zwolsman *et al.*, 1996 han usado el C orgánico, si bien en las Rías nunca se ha empleado. El carbono orgánico se puede considerar como un contaminante y además no existe ninguna base geoquímica que lo haga adecuado para su uso como normalizador (Kersten *et al.*, 1994).

Ackerman, 1980; Allen y Rae, 1987; Ciavola y Covelli, 1994 usan el Rb como elemento normalizador, sin embargo en los sedimentos de las Rías de Galicia, y comparándolo con el Al, Rubio *et al.* (2001) obtienen mejores correlaciones para éste último. Si comparamos la variación para estos dos elementos en el testigo K1 (Fig. 8a) se aprecia la falta de correlación entre ambos, así por ejemplo en la muestra más superficial (210 cm) el Al experimenta un gran aumento (como la mayoría de los elementos representados en la figura 4), mientras que el Rb presenta, el valor más bajo de todo el testigo. No obstante en las figuras 8b y 8c se muestran los datos normalizados usando estos dos elementos



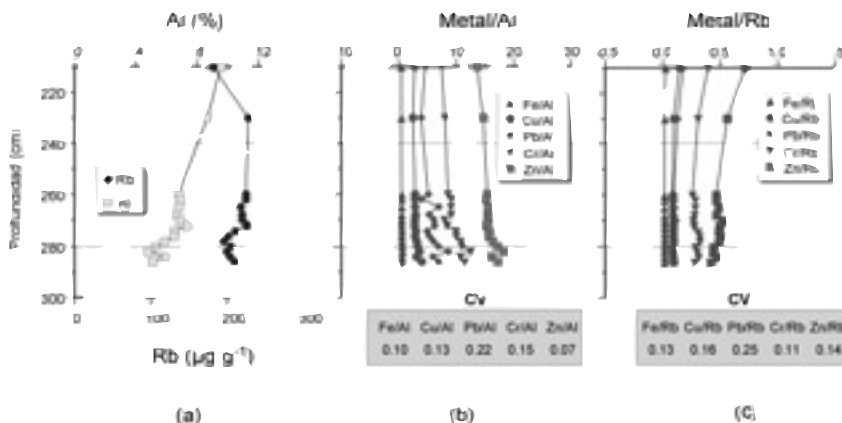


FIG. 8.—a) Variación con la profundidad del contenido en Al y Rb para el testigo K1. b) Variación con la profundidad del contenido en Fe, Cu, Pb, Cr y Zn normalizados por el Al, CV-coeficiente de variación. c) Variación con la profundidad del contenido en Fe, Cu, Pb, Cr y Zn normalizados por el Rb, CV-coeficiente de variación.

FIG. 8.—a) Al and Rb variation with depth in core K1. b) Fe, Cu, Pb, Cr and Zn normalized by Al variation with depth, CV-variation coefficient. c) Fe, Cu, Pb, Cr and Zn normalized by Rb variation with depth, CV-variation coefficient.

para algunos metales de los que mostraban indicios de contaminación en sedimentos superficiales de la Ría de Vigo (Rubio *et al.*, 2000a). En términos generales, la normalización es buena dada la tendencia lineal de las curvas obtenidas, aunque los coeficientes de variación (CV) en la figura 8b y 8c, son más bajos para Al frente a Rb para todos los elementos excepto el Cr.

Además del efecto tamaño de grano, en los sedimentos de las Rías es característica la presencia de elevados contenidos de carbonato cálcico en la fracción fina, del testigo K1 (Fig. 2b). Como hemos visto (Fig. 5) la concentración de carbonatos en el sedimento ejerce un papel diluyente en el contenido en metales pesados. Por este motivo la separación de la fracción menor de 63 µm no es suficiente para corregir el efecto tamaño de grano. Rubio *et al.* (1996, 2000a) tras minimizar el efecto tamaño de grano (normalizando con Al) consiguen, mediante análisis de componentes principales, identificar las distintas fuentes litogénicas, biogénicas y antropogénicas de elementos traza en las Rías de Pontevedra y Vigo. En este sentido el contenido de Sr es un buen indicador de la señal biogénica, el Cu, Zn y Pb son indicadores de la señal antropogénica, y el Ti, Al o Ni, de las fuentes litogénicas.

## VALORACIÓN DEL GRADO DE CONTAMINACIÓN

Un método muy sencillo utilizado para detectar si un sedimento está contaminado o no es la elaboración de mapas de concentración superficial del ele-

mento o mapas de anomalías geoquímicas (Chester y Voutsinou, 1981), que permiten identificar las áreas o regiones con contenidos anómalos. Además, conviene también observar el patrón de comportamiento de elementos conservativos e indicadores del tamaño de grano para detectar si siguen o no los mismos patrones de distribución geográfica que los elementos que potencialmente pueden ser aportados por el hombre. Así, en la Ría de Vigo se aprecia la similitud de los patrones de distribución del Al y Co (Fig. 9), fiel reflejo de la textura debido a la ausencia de contaminación por estos elementos en la Ría (Rubio *et al.*, 2000a). Por el contrario, el patrón de distribución para el Pb (Fig. 9) muestra un claro enriquecimiento en zonas internas de la Ría, no atribuible únicamente a los efectos del tamaño de grano. Es de destacar también el enriquecimiento existente en la zona de San Simón, anteriormente mencionado, y la relación entre el vector de transporte y el patrón de distribución del elemento.

La eficacia de la normalización es en si misma un modo de detectar contaminación metálica, ya que en el caso de que exista no aparecerá la tendencia lineal como la que se ve en el testigo estudiado (Fig. 8). Un ejemplo de ello son los valores normalizados por Al para Cu, Zn y Pb correspondientes a los testigos subsuperficiales del eje axial de la Ría (Fig. 10). En la zona más interna de

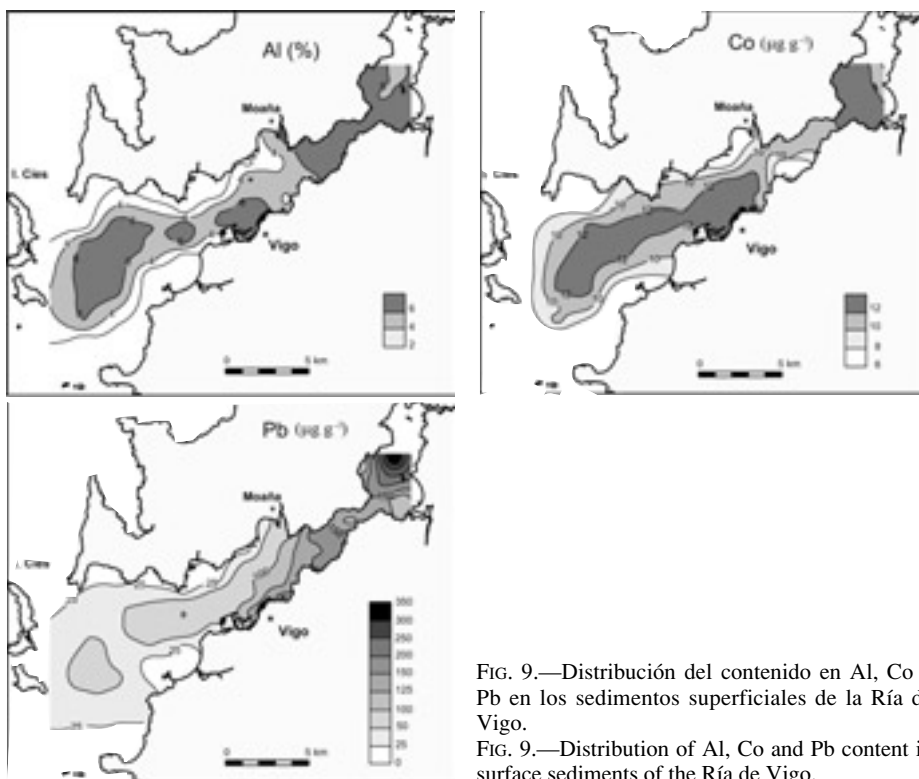


FIG. 9.—Distribución del contenido en Al, Co y Pb en los sedimentos superficiales de la Ría de Vigo.

FIG. 9.—Distribution of Al, Co and Pb content in surface sediments of the Ría de Vigo.

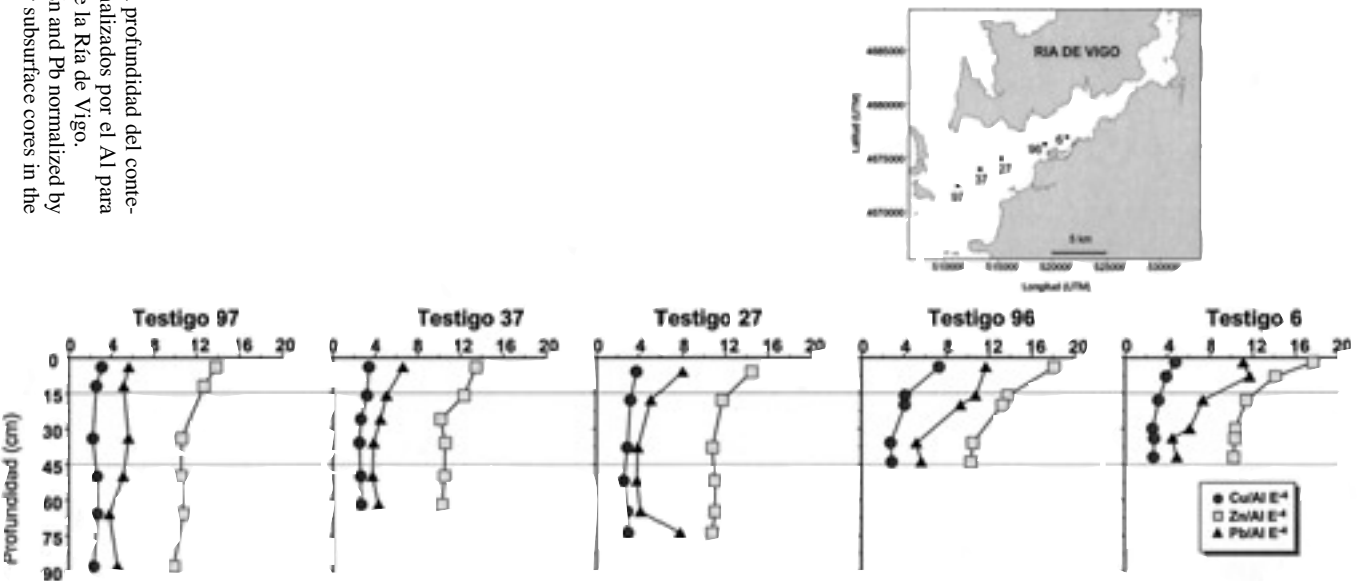


Fig. 10.—Variación con la profundidad del contenido en Cu, Zn y Pb normalizados por el Al para testigos subsuperficiales de la Ría de Vigo.

Fig. 10.—Content in Cu, Zn and Pb normalized by Al variation with depth for subsurface cores in the Ría de Vigo.

la ría (testigos 6, 96 y 27) el contenido de estos elementos aumenta hacia la superficie. Hacia el exterior de la ría la tendencia se torna lineal, especialmente para Cu y Pb. Para Zn, incluso en la boca de la ría (testigo 97), se aprecia ese incremento hacia techo en los primeros 30 cm.

Otra manera de identificar la contaminación es correlacionar el elemento normalizador y el supuestamente contaminante. Cuando no exista una relación lineal entre ambos se atribuye a efecto contaminante. Para estos mismos testigos de la Ría de Vigo en la figura 11 podemos apreciar como las muestras de la parte superior de los testigos de la zona interna (6, 96 y 27) se desvían de la relación lineal, con bajos valores del coeficiente de correlación ( $r$ ), mientras

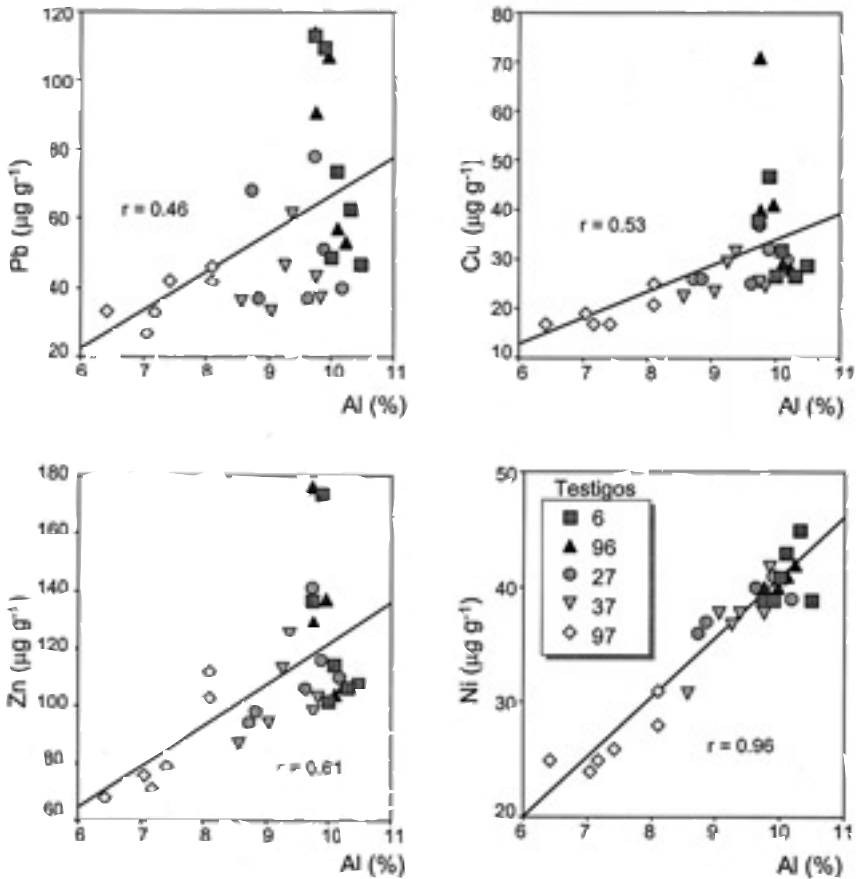


FIG. 11.—Relaciones entre el contenido en Pb, Cu, Zn y Ni con el de Al para las muestras de testigos subsuperficiales de la Ría de Vigo.

FIG. 11.—Relationships between Pb, Cu, Zn, and Ni content and Al content in samples from subsurface cores in the Ría de Vigo.

que para un elemento no enriquecido antropogénicamente como es el Ni, la relación es prácticamente lineal con un  $r = 0,96$ .

Se han propuesto diversos índices para atribuir un grado o un valor a la contaminación, desde los más sencillos como el factor de contaminación a los complejos que incluyen una normalización para minimizar el efecto tamaño de grano tales como el factor de enriquecimiento o el índice de geoacumulación; y otros índices que definen, de modo conjunto, el estado de contaminación por varios metales.

El factor de contaminación (FC) se define como la relación entre la concentración del elemento en la muestra y la concentración del elemento correspondiente a su valor de fondo. Carballeira *et al.* (1997) establecen los siguientes rangos de clasificación para este factor:

FC	Grado de Contaminación
<1	Ausente o baja
1-3	Moderada
3-6	Considerable
>6	Muy alta

Estos autores citan contaminación muy alta para Zn, Cu y Pb, en la Ría de Vigo y contaminación considerable para el Cu en la Ría de Pontevedra y para el Cr en la Ría de Vigo. Para el Pb, estos autores citan San Simón como la zona más contaminada. La contaminación por el Pb en San Simón fue asimismo detectada por Nombela *et al.* (1994) y por Belzunce *et al.* (1997). Recientemente, Álvarez-Iglesias *et al.* (2000a,b) identifican una empresa de cerámica que utiliza este elemento en la fabricación de sus productos como principal fuente de Pb a la bahía. Los estudios de especiación de estos últimos autores utilizando el método de Tessier *et al.*, (1979) revelan que una importante fracción del Pb corresponde a formas relativamente lábiles (cambiable, ligado a carbonatos, óxidos e hidróxidos de Fe y Mn y materia orgánica), siendo en general los porcentajes de la fracción ligada a óxidos e hidróxidos de Fe y Mn los más destacados (entre un 14 y un 44 % del Pb total). Además en este trabajo se demuestra también la relación entre las especies de Pb lábiles y la biodisponibilidad, siendo las especies de *Enteromorpha* las más afectadas, con valores superiores a los 100  $\mu\text{g g}^{-1}$ .

Para los factores de contaminación los datos de Carballeira *et al.* (1997) concuerdan con los señalados por Rubio *et al.* (1996, 2000b). Estos últimos autores señalan además contaminación moderada para Fe en la Ría de Vigo. En la figura 12 se representa el factor de contaminación para Fe, Zn, Pb, Cu y Cr, calculado con los nuevos valores de fondo para sedimentos superficiales de la Ría de Vigo. Las cajas para Fe y Zn son las mismas que en el trabajo de Rubio *et al.* (2000b) dado que hemos confirmado esos valores de fondo. Así, las muestras con valores atípicos para el Fe (asteriscos en el gráfico) corresponden a las

muestras del transecto Vigo-Moaña de la figura 1, y también se observa este incremento en el mapa de distribución de Fe (Fig. 7). Los nuevos valores de fondo para Pb, Cu y Cr generan resultados diferentes, demuestran una contaminación considerable para Pb, moderada para Cu, y entre moderada y ausente para Cr. Para éste último elemento el factor de contaminación se sitúa en torno a 1, si bien es cierto que existe un elevado porcentaje (cercano al 50%) de muestras con valores del FC inferiores a 1. Esta circunstancia pone de manifiesto la dificultad de determinar los valores de fondo del Cr. Para los elementos restantes los valores mínimos están próximos a la unidad, excepto en el caso del Pb donde todas las muestras superficiales presentarían algún grado de contaminación.

El factor de enriquecimiento (FE) relaciona el contenido metálico con los valores de fondo (al igual que el FC) pero en este caso se minimiza el efecto tamaño de grano normalizando con Al o con Fe.

$$FE = \frac{(\text{Metal/Al o Fe}) \text{ Sedimento}}{(\text{Metal/Al o Fe}) \text{ Nivel de Fondo}}$$

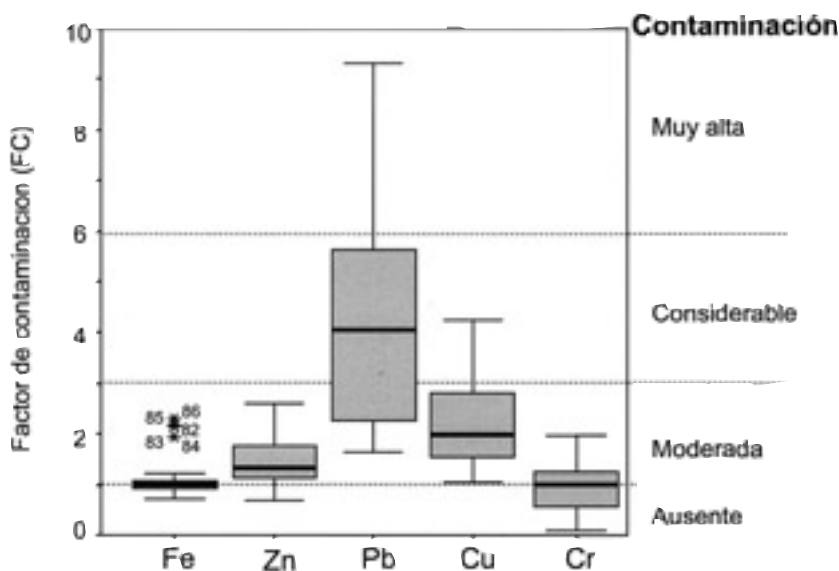


FIG. 12.—Diagrama de cajas para los factores de contaminación (FC) de Fe, Zn, Pb, Cu y Cr. La base de la caja representa el P25, la parte superior de la misma el P75, la línea gruesa corresponde a la mediana y los bigotes corresponden a los valores máximo y mínimo. Se incluyen en la figura los cuatro grados de contaminación definidos por Carballeira *et al.* (1997).

FIG. 12.—Box and whisker plots for the contamination factors (FC) for Fe, Zn, Pb, Cu and Cr. Horizontal bar in the box refers to the median value, the ends of the whiskers to the maximum and minimum values and the top and bottom of the boxes are P25 and P75 respectively. The four pollution grades defined by Carballeira *et al.* (1997) are included in the figure.

El FE calculado normalizando con Al para las mismas muestras superficiales de la Ría de Vigo fue muy similar al FC (datos no mostrados) lo que confirma que los valores elevados son debidos a contaminación y no al efecto tamaño de grano.

El índice de geoacumulación (Igeo) fue definido por Müller (1979) como:

$$I_{geo} = \log_2 \frac{C_n}{1.5 * B_n}$$

donde  $C_n$  es la concentración medida en el sedimento para el metal  $n$ ,  $B_n$  es el valor de fondo para ese elemento y 1.5 es un factor introducido por Müller para corregir las posibles variaciones del valor de fondo debido a variaciones litológicas. Este índice ha sido utilizado por Rubio *et al.* (2000a) en los sedimentos superficiales fangosos de la Ría de Vigo para comparar los Igeo calculados con los niveles de fondo de Turekian y Wedepohl (1961), Barreiro (1991) y Carral *et al.* (1995). A partir de estos datos reconocen una contaminación moderada para Fe, Cu, Zn y Cr (clase 1 de Müller, 1979) independientemente del valor de fondo utilizado, y contaminación de moderada a fuerte para Pb (clases 2 y 3 de Müller, 1979) con los dos primeros valores de fondo.

Otro índice muy útil es el de contaminación metálica (ICM) que permite obtener una visión conjunta del grado de contaminación de un área para varios metales. Pero, como no todos los metales son igualmente tóxicos, este índice incorpora un factor para ponderar el grado de toxicidad para cada uno de estos elementos. Este factor es inversamente proporcional al máximo nivel permisible en aguas para consumo doméstico que es diferente para distintos metales (B.O.E., 1994). La expresión del ICM es:

$$ICM = \sum_{i=1}^{i=n} i (w_i/w_t * FC_i)$$

donde  $FC_i$  es el factor de contaminación del metal  $i$ ,  $w_i$  es el factor de ponderación para el metal  $i$  y

$$W_t = \sum_{i=1}^{i=n} i w_i$$

Hemos calculado el ICM para la Ría de Vigo, teniendo en cuenta los valores de los factores de contaminación de Fe, Zn, Cu, Pb y Cr para las muestras fangosas superficiales de la ría (Fig. 13). Para estos cinco elementos se aprecia un claro aumento del grado de contaminación hacia el interior de la ría con valores máximos del ICM en la ensenada de San Simón, debido fundamentalmente a los elevados niveles de Pb. Otros valores elevados de este índice se localizan en la margen sur de la ría en las inmediaciones de la zona portuaria de Vigo.

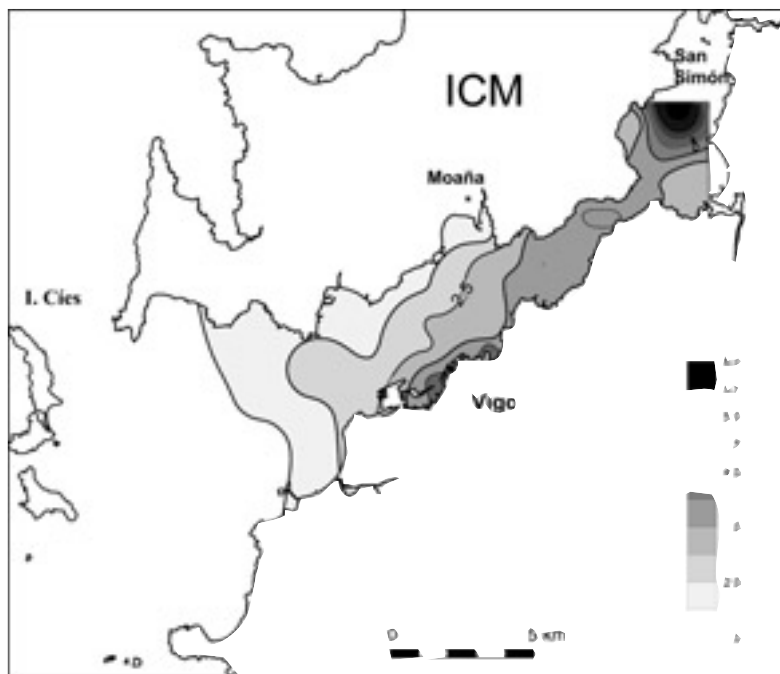


FIG. 13.—Distribución superficial del índice de contaminación metálica (ICM) en la Ría de Vigo.  
 FIG. 13.—Surface distribution of metal pollution index (ICM) in the Ría de Vigo.

## CONCLUSIONES

Se demuestra que la técnica analítica empleada influye de manera significativa en la determinación del contenido metálico, debido tanto a la manipulación en el protocolo analítico como a la sensibilidad de la técnica analítica. Se recomienda el uso de FRX para determinar la concentración metálica en los sedimentos porque se ajusta muy bien a los valores certificados en las muestras patrones utilizadas, y también debido a que sus valores se desvían poco de la media.

Los valores de fondo obtenidos en muestras preindustriales procedentes del testigo de gravedad K1 de la Ría de Vigo, son análogos a los de Rubio *et al.* (2000a) para Al, Fe, Mn, Ti, Ni, Co y Zn. En cambio se aportan nuevos valores para Pb, Cu y Cr de  $25 \mu\text{g g}^{-1}$ ,  $20 \mu\text{g g}^{-1}$  y  $55 \mu\text{g g}^{-1}$ , respectivamente, si bien en el caso del Cr son todavía cuestionables.

Para minimizar el efecto del tamaño de grano se recomienda el uso de normalizadores conservativos, más que la separación de la fracción fangosa del sedimento ya que pueden existir agrupaciones de partículas finas en el seno de otras más gruesas. Tanto el Al como el Rb funcionan bastante bien como nor-



malizadores del efecto tamaño de grano, aunque los coeficientes de variación del Al son ligeramente menores. Los elevados porcentajes de CaCO<sub>3</sub> en las fracciones finas de los sedimentos ejercen un papel de dilución sobre el contenido de metales pesados, confundiendo este efecto de dilución con el efecto tamaño de grano.

Se pueden usar diversos índices para valorar el grado de contaminación por metales de un área comparando los contenidos metálicos de las muestras con los valores de fondo para cada metal, de ahí la importancia de establecer adecuadamente los valores de fondo. No obstante, una primera aproximación para determinar la existencia de contaminación es estudiar las correlaciones entre el elemento normalizador y el supuestamente contaminado, de tal manera que cuando no existe una relación lineal es debido a contaminación. A la vista del análisis del FC y del ICM, se puede concluir que la ría en su conjunto presenta un estado de contaminación moderado para Cu, Zn, Cr, Fe y Pb que se acentúa hacia la Ensenada de San Simón y hacia la zona portuaria de Vigo, reflejando la influencia industrial.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores quieren agradecer a los dos revisores del manuscrito cuyas indicaciones y sugerencias han mejorado significativamente este artículo. Este trabajo es una contribución a los proyectos REN2000-1102 MAR (CICYT), PGIDT00PX 130105PR y PGIDT00MAR30103PR (Xunta de Galicia). Contribución n.º 218 del grupo EX1 de la Universidad de Vigo.

## REFERENCIAS

- ACKERMANN, F. (1980): A procedure for correcting the grain size effect in heavy metal analyses of estuarine and coastal sediments. *Environmental Technology Letters*, 1: 518-527.
- ACKERMAN, F., BERGMANN, H., SCHLEICHERT, U. (1983): Monitoring of heavy metals in coastal and estuarine sediments - A question of grain-size: <20 µm versus <60 µm. *Environmental Technology Letters*, 4: 317-328.
- ALLEN, J. R. L., RAE, J. E. (1987): Late Flandrian shoreline oscillations in the Severn Estuary: a geomorphological and stratigraphical reconnaissance. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, B 315: 185-230.
- ÁLVAREZ-IGLESIAS, P., RUBIO, B., VILAS, F. (2000a): A case study of pollution by lead in intertidal sediments of San Simón Bay (Inner Ria de Vigo, NW Spain). 7th FECS Conference on Metal Speciation in the Aquatic Environment, Oporto.
- ÁLVAREZ-IGLESIAS, P., RUBIO, B., VILAS, F. (2000b): Especiación de plomo en sedimentos y niveles de concentración en organismos de la zona intermareal de la ensenada de San Simón (Ría de Vigo, NO España). *Thalassas*, 16, 79-94.
- ANGELIDIS, M. O., ALOUPI, M. (1995): Metals in sediments of Rhodes Harbour, Greece. *Marine Pollution Bulletin*, 31: 273-276.

- ARAUJO, M.F., BERNARD, P. C., VAN GRIEKEN, R. E. (1988): Heavy metal contamination in sediments from the Belgian Coast and Sheldt estuary. *Marine Pollution Bulletin*, 19: 269-273.
- BADRI, M. A., ASTON, S. R. (1983): Observations on heavy metal geochemical associations in polluted and non-polluted estuarine sediments. *Environmental Pollution*, 136: 181-193.
- BALLS, P. W., HULL, S., MILLER, B. S., PIRIE, J. M., PROCTOR, W. (1997): Trace Metal in Scottish Estuarine and Coastal Sediments. *Marine Pollution Bulletin*, 34: 42-50.
- BARREIRO LOZANO, R., CARBALLEIRA OCAÑA, A., REAL RODRÍGUEZ, C. (1988): Metales pesados en los sedimentos de cinco sistemas de ría (Ferrol, Burgo, Arousa, Pontevedra y Vigo). *Thalassas*, 6: 61-70.
- BARREIRO, R. (1991): Estudio de metales pesados en medio y organismos de un ecosistema de ría (Pontedeume, A Coruña). *Tesis Doctoral*, Universidad de Santiago de Compostela.
- BARREIRO, R., REAL, C., CARBALLEIRA, A. (1994): Heavy metals in sediment cores from a NW Spain estuary. *Bulletin Environmental Contamination Toxicology*, 53: 368-373.
- BELZUNCE-SEGARRA, M. J., BACON, J. R., PREGO, R., WILSON, M.J. (1997): Chemical forms of heavy metals in surface sediments of the San Simón inlet, Ría de Vigo, Galicia. *Journal Environmental Science and Health*, A32 (5): 1271-1292.
- BIKSHAM, G., SUBRAMANIAN, V., RAMANATHAN, A. L., VAN GRIEKEN, R. (1991): Heavy metal distribution in the Godavari River Basin. *Environmental Geology and Water Science*, 17: 117-126.
- B.O.E. (BOLETÍN OFICIAL DEL ESTADO) (1994): Características básicas de calidad que deben mantenerse en las corrientes de aguas continentales superficiales destinadas a la producción de agua potable. Núm. 298: 37620-37621.
- CARBALLEIRA, A., CARRAL, E., PUENTE, X. M., VILLARES, R. (1997): *Estado de Conservación de la Costa de Galicia. Nutrientes y Metales pesados en sedimentos y organismos intermareales*. 107 p., Universidad de Santiago de Compostela. Xunta de Galicia, Consellería de Pesca, Marisqueo y Acuicultura.
- CARRAL, E. (1992): *Estado de conservación de los complejos hidrolitorales de Galicia: nutrientes y metales pesados en sedimentos y organismos*. 164 p., Tesis Doctoral., Universidad de Santiago de Compostela.
- CARRAL, E., VILLARES, R., PUENTE, X., CARBALLEIRA, A. (1992): Metales pesados en sedimentos intermareales de Galicia: Niveles de fondo y factores de enriquecimiento. In: *A contaminación mariña do litoral galego*. Coord. Xaquín M. Penas Patiño. Ed. O Castro. pp: 69-77.
- CARRAL, E., VILLARES, R., PUENTE, X., CARBALLEIRA, A. (1995): Influence of watershed lithology on heavy metal levels in estuarine sediments and organisms in Galicia (North-west Spain). *Marine Pollution Bulletin*, 30: 604-608.
- CHESTER, R., VOUTSINO, F. G. (1981): The initial assessment of trace metal pollution in coastal sediments. *Marine Pollution Bulletin*, 12: 84-91.
- CIAVOLA, P., COVELLI, S. (1994): Coastal-estuary flux of heavy metals: the use of estuarine salt marshes as a recorder of pollution in the Humber estuary, UK. *Proceedings II International Symposium Littoral 94, Lisbon 1*: 231-245.
- COOK, J. M., GARDNER, M. J., GRIFFITHS, A. H., JESSEP, M. A., RAVENSCROFT, J. E., YATES, R. (1997): The comparability of sample digestion techniques for the determination of metals in sediments. *Marine Pollution Bulletin*, 34: 637-644.
- COVELLI, S., FONTOLAN, G. (1997): Application of a normalization procedure in determining regional geochemical baselines. *Environmental Geology*, 30: 34-45.

- DASKALAKIS, K. D., O'CONNOR, T. P. (1995): Normalization and elemental sediment contamination in the Coastal United States. *Environmental Science and Technology*, 29: 470-477.
- DIN, Z.B. (1992): Use of Aluminium to normalize heavy-metal data from estuarine and coastal sediments of Straits of Melaka. *Marine Pollution Bulletin*, 24: 484-491.
- DIZ, P., FRANCÉS, G., ALEJO, I., VILAS, F. (2001): Asociación de foraminíferos bentónicos en el Holoceno de la Ría de Vigo: Interpretación paleoecológica. *Revista de la Sociedad Geológica de España* 14 (1-2) : 19-34.
- EMMERSON, R. H. C., O'REILLY-WIESE, S. B., MACLEOD, C. L., LESTER, J. N. (1997): A multivariate assessment of metal distribution in inter-tidal sediments of the Blackwater Estuary, UK. *Marine Pollution Bulletin*, 34: 960-968.
- FINNEY, B.P., HUH, C. A. (1989): History of metal pollution in the southern California Bight: an update. *Environmental Science and Technology*, 23: 294-303.
- FÖRSTNER, U., WITTMANN, G. T. (1981): *Metal pollution in the aquatic environment*. 486 p., Springer-Verlag, London.
- GRANT, A., MIDDLETON, R. (1990): An assessment of metal contamination of sediments in the Humber Estuary, U. K. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 31: 71-85.
- GUTIÁN, F., CARBALLAS, T. (1976): *Técnicas de análisis de suelos*. Ed. Picro Sacro, Santiago.
- HOROWITZ, A. J., ELRICK, K. A. (1987): The relation of stream sediment surface area, grain size and composition to trace element chemistry. *Applied Geochemistry*, 2: 437-451.
- I.N.E. Instituto Nacional de Estadística (1996): Padrón Municipal de habitantes a 1 de Mayo de 1996.
- KERSTEN, M., BALLS, P. W., VAN ENK, R. J., GREEN, N., KRAMER, K. J. M., KRIEVS, M., MONTENY, F., ZWOLSMAN, J. J. G. (1994): Background concentrations for metals in the North Sea: sediment, water, mussels, and atmosphere. In: *Circulation and Contaminant Fluxes in the North Sea*, J. Sundermann (ed.), pp. 290-316, Springer-Verlag.
- KLAMER, H. J. C., HEGEMAN, W. J. M., SMEDES, F. (1990): Comparison of grain size correction procedures from organic micropollutants and heavy metals in marine sediments. *Hydrobiologia*, 208: 123-220.
- LEE, C-L, FANG, M-D., HSIEH, M-T (1998): Characterization and distribution of metals in surficial sediments in Southwestern Taiwan. *Marine Pollution Bulletin*, 36: 464-471.
- LORING, D. H. (1990): Lithium- a new approach for the granulometrical normalization of trace metal data. *Marine Chemistry*, 29: 156-168.
- LORING, D. H., NAES, K., DAHLE, S., MATISHOW, G. G., ILLIN, G. (1995): Arsenic, trace metals, and organic micro contaminants in sediments from the Pechora Sea, Russia. *Marine Geology*, 128: 153-167
- LORING, D. H., RANTALA, R.T.T. (1992): Manual for the geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter. *Earth-Sciences Review*, 32: 235-283.
- LUOMA, S. N. (1990): Processes affecting metal concentrations in estuarine and coastal marine sediments. In: R. W. Furness, P. S. Rainbow (eds). *Heavy metals in the marine environment*. CRC press, Inc. Boca Raton, Florida, 51-66.
- MARCET MIRAMONTES, M. P. (1994): *Contribución al estudio de la contaminación de la Ría de Vigo. Contenido y distribución de metales pesados en sedimentos someros* 281 p , Tesis Doctoral, Universidad de Vigo.
- MARCET MIRAMONTES, P, ANDRADE COUCE, M.L., MONTERO VILARIÑO, M. J. (1997): Contenido y enriquecimiento de metales pesados en sedimentos de la Ría de Vigo (España). *Thalassas*, 13: 87-97.

- MCCAVE, I. N. (1984): Size spectra and aggregation of suspended particles in the deep ocean. *Deep Sea Research*, 31: 329-352.
- MULLER, G. (1979): Schwermetalle in den sedimenten des Rheins-Veränderungen seit 1971. *Umschau*, 79: 778-783.
- NOMBELA, M. A., VILAS, F., GARCÍA-GIL, S., GARCÍA-GIL, E., ALEJO, I., RUBIO, B., PAZOS, O. (1994): Metales pesados en el registro sedimentario reciente en la ensenada de San Simón, parte interna de la Ría de Vigo (Galicia, España). *Gaia*, 8: 149-156.
- PYE, K., RUBIO, B., GRANIER, L., NOMBELA, M. A., MCGENITY, T., REY, D., PAZOS, O., RAE, J. E., VILAS, F. (1998): Sedimentological and diagenetic controls on the distribution of contaminants in the Ría de Pontevedra, NW Spain. *Proc. 15th International Sedimentological Congress*, Alicante pp. 642.
- ROWLATT, S. M., LOVELL, D. R. (1994): Lead, Zinc and Chromium in Sediments around England and Wales. *Marine Pollution Bulletin*, 28: 324-329.
- RUBIO, B., NOMBELA, M. A., VILAS, F., ALEJO, I., GARCÍA-GIL, E., GARCÍA-GIL, S., PAZOS, O. (1995): Distribución y enriquecimiento de metales en sedimentos actuales de la parte interna de la Ría de Pontevedra. *Thalassas*, 11: 35-45.
- RUBIO, B., GAGO, L., VILAS, F., NOMBELA, M.A., GARCÍA-GIL, S., ALEJO, I., PAZOS, O. (1996): Interpretación de tendencias históricas de contaminación por metales pesados en testigos de sedimentos de la Ría de Pontevedra. *Thalassas*, 12: 137-152.
- RUBIO, B., NOMBELA, M. A., PAZOS, O., GAGO, L., VILAS, F. (1998): Distribution and assessment of heavy metal pollution in surficial sediments in the Ría de Vigo (Galicia, NW Spain). *Proc. 15th International Sedimentological Congress*, Alicante, pp: 678-680.
- RUBIO, B., REY, D., PYE, K., NOMBELA, M. A., VILAS, F. (1999): Aplicación de imágenes de electrones retrodispersados en microscopía electrónica de barrido a sedimentos litorales. *Thalassas*, 15: 71-84.
- RUBIO, B., NOMBELA M. A., VILAS F. (2000a): Geochemistry of major and trace elements in sediments of the Ría de Vigo (NW Spain): An assessment of metal pollution. *Marine Pollution Bulletin*, 40: 968-980.
- RUBIO, B., NOMBELA M. A., VILAS F. (2000b): Análisis multivariante aplicado a la determinación del fondo geoquímico para metales pesados en sedimentos submareales actuales de la Ría de Vigo. *Geotemas*, 1(3): 159-164.
- RUBIO, B., PYE, K., RAE, J., REY, D. (2001): Sedimentological characteristics, heavy metal distribution and magnetic properties in subtidal sediments, Ría de Pontevedra, NW Spain. *Sedimentology*, 48(6) (en prensa).
- RULE, J. H. (1986): Assessment of trace element geochemistry of Hampton Roads Harbor and lower Chesapeake Bay area sediments. *Environmental Geology and Water Science*, 8: 209-219.
- RYAN, J. D., WINDOM, H. L. (1988): A geochemical and statistical approach for assessing metal pollution in coastal sediments. In: *Metals in Coastal environments of Latin America*, U. Seeliger (ed.) pp. 47-58. Springer-Verlag, Berlin.
- SALOMONS, W., FÖRSTNER, U. (1984): *Metals in the hydrocycle*. 349 p, Springer-Verlag, Berlin.
- SINEX, S. A., WRIGHT, D. A. (1988): Distribution of trace metals in the sediments and biota of Chesapeake Bay. *Marine Pollution Bulletin*, 19: 425-431.
- SOUTO X. M., MÉNDEZ G., COLLAZO C., FERRERO F., LÓPEZ E. (1999): *Atlas básico de Vigo e a súa área*. 59 p, Instituto de Estudios Vigueses, Edicións Xerais de Galicia.
- SUBRAMANIAN, V., MOHANACHANDRAN, G. (1990): Heavy metals distribution and enrichment in the sediments of Southern East Coast of India. *Marine Pollution Bulletin*, 21: 324-330.

- SUMMERS, J. K., WADE, T. L., ENGLE, V. D., MALAEB, Z. A. (1996): Normalization of metal concentrations in estuarine sediments from the Gulf of Mexico. *Estuaries*, 19: 581-594.
- TAYLOR, S. R. (1964): Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 28: 1273-1285.
- TESSIER, A., CAMPBELL, P. G. C. (1988): Partitioning of trace metals in sediments. In: *Metal speciation: theory, analysis and application*. Kramer, J. R., Allen, H. E. (eds). Lewis Publishers Inc., USA, 181-199.
- TESSIER, A., CAMPBELL, P. G. C., BISSON (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 51: 844-851.
- TKALIN, A. V., PRESLEY, B. J., BOOTHE, P. N. (1996): Spatial and temporal variations of trace metals in bottom sediments of Peter the Great Bay, The Sea of Japan. *Environmental Pollution*, 92: 73-78.
- TUREKIAN, K.K., WEDEPOHL, K. H. (1961): Distribution of the elements in some major units of the Earth's Crust. *Geological Society American Bulletin*, 72: 175-192.
- VALETTE-SILVER, N. J. (1993): The use of sediment cores to reconstruct historical trends in contamination of estuarine and coastal sediments. *Estuaries*, 16: 577-588.
- VIDAL ROMANÍ, J. R. (1989): Galicia. In: *Mapa del Cuaternario de España. Quaternary map of Spain*. Scale 1:1.000.000. Instituto Tecnológico Geominero de España, Madrid.
- VILAS, F., NOMBELA, M. A., GARCÍA-GIL, E., GARCÍA-GIL, S., ALEJO, I., RUBIO, B., PAZOS, O. (1995): Cartografía de sedimentos submarinos, Ría de Vigo. E: 1:50.000. Xunta de Galicia, 40 pp.
- VILAS, F., GARCÍA-GIL, E., GARCÍA-GIL, S., NOMBELA, M. A., ALEJO, I., RUBIO, B., PAZOS, O., (1996): Cartografía de sedimentos submarinos, Ría de Pontevedra. E: 1:50.000. Ed. Xunta de Galicia, Santiago de Compostela, 40 pp.
- VILAS, F., GARCÍA-GIL, S., GARCÍA-GIL, E., NOMBELA, M.A., ALEJO, I., FRANCÉS, G., MÉNDEZ, G. (1999): Cartografía de sedimentos submarinos, Ría de Arousa. E: 1:50.000. Xunta de Galicia, 31 pp.
- WANGERSKY, P. J. (1986): Biological control of trace metal residence time and speciation: A review and synthesis. *Marine Chemistry*, 18: 269-297.
- ZWOLSMAN, J. J. G., VAN ECK, G. T. M., BERGER, G. (1996): Spatial and temporal distribution of trace metals in sediments from the Scheldt Estuary, South-west Netherlands. *Estuarine, coastal and shelf Science*, 43: 55-79.