

Chemical and mineralogical characterization of the sediments from the Mira, Ílhavo and Ovar channels of Aveiro Lagoon (Portugal)

Caracterización química y mineralógica de los sedimentos de los canales de Mira, Ílhavo y Ovar de la Laguna de Aveiro (Portugal)

Fernando Rocha*
Eduardo Silva
Cristina Bernardes
Jesus Vidinha
Carla Patinha

Dep. Geociências
Univ. de Aveiro
3810-193 Aveiro, Portugal
* frocha@geo.ua.pt

Recibido en junio de 2003; aceptado en mayo de 2004

Abstract

The paleoenvironmental reconstruction of Aveiro Lagoon is being carried out based on the sedimentological, paleoecological, geochemical and mineralogical characterization of sediment samples collected systematically in the lagoon. This paper presents results concerning the changes in the chemical and mineralogical composition of the fine fraction (<63 μm) and the clay fraction (<2 μm) in sediment samples from Aveiro Lagoon, mainly collected from the lower intertidal plain and subtidal deposits located along the Mira, Ílhavo and Ovar channels. A zonography of the lagoon was established based on the parameters analyzed. The results show that the surface and near-surface sediments of Aveiro Lagoon trap relatively large quantities of trace metals, such as Cu, Pb, Co, Ni, Cd, Zn, Fe, Mn and Cr, considered to be partially adsorbed, particularly on silty and clayey particles, and co-precipitated on Fe and Mn oxyhydroxide forms precipitated in the topmost layers of sediments. Series of statistically significant relationships were established between trace metal concentrations and clay content and semi-quantitatively determined clay mineral species in the sediments.

Key words: trace metals, recent sediments, Aveiro Lagoon.

Resumen

La reconstrucción paleoambiental de la Laguna de Aveiro se está realizando mediante la caracterización sedimentológica, paleoecológica, geoquímica y mineralógica de muestras de sedimento recogidas sistemáticamente en la misma. Este artículo presenta resultados relativos a las variaciones en la composición química y mineralógica de las fracciones fina (<63 μm) y arcillosa (<2 μm) de las muestras de sedimento de la Laguna de Aveiro, recogidas principalmente en las planicies intermareales bajas y depósitos submareales de los canales de Mira, Ílhavo y Ovar. Estos parámetros fueron utilizados para caracterizar los sedimentos de cada uno de los canales estudiados de la Laguna de Aveiro. Los sedimentos superficiales y subsuperficiales de esta laguna retienen cantidades relativamente elevadas de elementos vestigiales como Cu, Pb, Co, Ni, Cd, Zn, Fe, Mn y Cr, los cuales se consideran principalmente adsorbidos en partículas fangosas y arcillosas y en óxidos de Fe y Mn. Con base en los parámetros analizados se puede establecer una zonografía de la laguna. Se han encontrado relaciones entre las concentraciones de elementos vestigiales y el contenido de arcilla y las especies minerales de las arcillas en los sedimentos.

Palabras clave: elementos vestigiales, sedimentos actuales, Laguna de Aveiro.

Introduction

The paleoenvironmental reconstruction of Aveiro Lagoon is being carried out (Rocha and Gomes, 1991, 1992, 1994; Rocha *et al.*, 1999, 2000) based on the sedimentological, paleoecological, geochemical and mineralogical characterization of sediment samples collected systematically in the lagoon (fig. 1).

Introducción

La reconstrucción paleoambiental de la Laguna de Aveiro se está realizando (Rocha y Gomes, 1991, 1992, 1994; Rocha *et al.*, 1999, 2000) mediante la caracterización sedimentológica, paleoecológica, geoquímica y mineralógica de muestras de sedimento recolectadas sistemáticamente de la laguna (fig. 1).

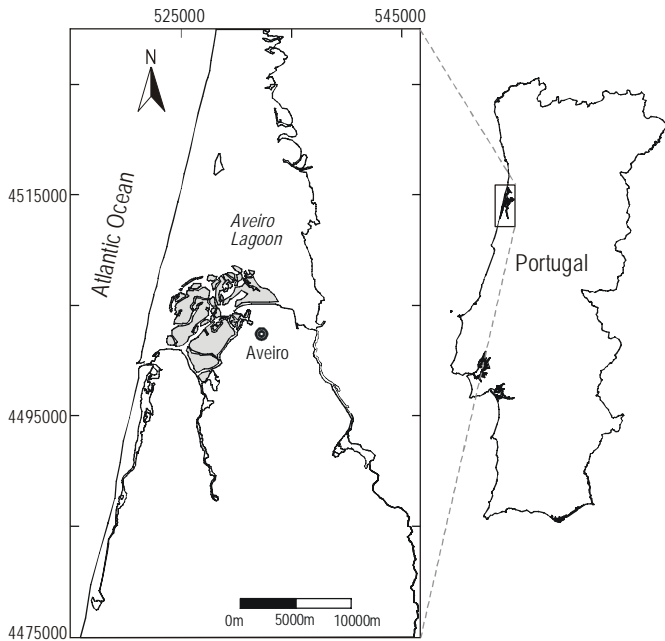


Figure 1. Study area location.

Figura 1. Localización del área de estudio.

The formation of the Aveiro coastal lagoon (the so-called Ría de Aveiro) initiated less than 1000 years ago when a sandy spit developed and proceeded southwards, isolating the Vouga River estuary from the Atlantic Ocean.

Several publications have generated a significant amount of data on the occurrence, distribution and dispersion of contaminants in Aveiro Lagoon over the last 25 years. In general, the main sources of pollution in the lagoon are linked to land-based activities: (1) location of large urban areas (with the associated problems of sewage discharge and final disposal of solid residues, land drainage, inappropriate land use, high levels of organic matter in water bodies, etc.); (2) location of large industrial parks (which can cause problems from contamination by heavy metals, synthetic chemical compounds, hydrocarbons, TCDD and/or TCDF and PCBs); and (3) large agriculture production areas (with associated fertilizer, agrochemical and pesticide loads).

One of the most important areas of the Portuguese chemical industry is located in the study area, more precisely in Estarreja. The most important industries produce ammonium sulphate, using sulphuric acid and ammonia, nitric acid and ammonium nitrate. Production of sodium and chlorate compounds from rock salt and several synthetic resins, mainly polyvinyl chloride (PVC), from monomer (VCM), is also well known (Batista *et al.*, 2002). According to Costa and Jesus (1999), the chemical industry has discharged large quantities of solid waste, which was stockpiled directly on soil. This solid waste contains pyrite, ash, dust and sludge, containing Hg and calcium hydroxide. Until 1975, the liquid effluents produced by this industry were also discharged directly into several streams (Vala de S. Filipe, Vala da Breja, Vala do Canedo, Vala

La formación de la laguna costera de Aveiro (conocida como Ría de Aveiro) inició hace menos de 1000 años al desarrollarse un banco arenoso que se extendió hacia el sur y aisló el estuario del Río Vouga del Océano Atlántico.

Varias publicaciones han generado una cantidad significativa de datos sobre la ocurrencia, distribución y dispersión de contaminantes en la Laguna de Aveiro durante los pasados 25 años. En general, las fuentes principales de contaminación en la laguna están relacionadas con actividades terrestres: (1) la localización de grandes zonas urbanas (con los problemas asociados a desagües y eliminación de residuos sólidos, drenaje terrestre, manejo inadecuado de la tierra, altos niveles de materia orgánica en los cuerpos de agua, etc.); (2) la localización de parques industriales (lo cual conlleva contaminación por metales pesados, compuestos químicos sintéticos, hidrocarburos, TCDD y/o TCDF y PCBs); y (3) la localización de áreas de producción agrícola (con sus cargas asociadas de agroquímicos y de fertilizantes y pesticidas).

Una de las zonas principales de la industria química portuguesa se localiza en el área de estudio, específicamente en Estarreja. Las industrias más importantes producen sulfato de amonio, usando ácido sulfúrico y amoníaco, ácido nítrico y nitrato de amonio. También se producen sodio y compuestos clorados de sal de piedra y varias resinas sintéticas, principalmente cloruro de polivinilo (PVC) a partir de monómero (VCM) (Batista *et al.*, 2002). Según Costa y Jesus (1999), la industria química ha vertido una gran cantidad de desechos sólidos que se han acumulado directamente en el suelo. Estos desechos sólidos contienen piritita, ceniza, polvo y lodo, con Hg e hidrato de calcio. Hasta 1975 los efluentes producidos por esta industria se vertían directamente en varios arroyos (Vala de S. Filipe, Vala da Breja, Vala do Canedo, Vala de Veiros y Esteiro de Estarreja). Se han realizado varios estudios (Ferreira da Silva, 1989; Barradas, 1992; Ferreira, 1993; Azevedo, 1999; Delgado *et al.*, 2000) para medir los contenidos de elementos vestigiales en suelo y aguas superficiales, y para estimar las principales zonas de descarga en la Laguna de Aveiro.

También se localizan diversas zonas industriales (e.g., de pulpa y papel, metalmecánica y curtidurías) en Águeda (Ferreira da Silva, 1989) y Cacia, cuyos efluentes se descargan en los principales ríos (Águeda y Vouga) de la región.

Estas descargas, junto con los efluentes urbanos, son responsables de la contaminación de los sistemas estuarinos y fluviales de la región. Los sedimentos superficiales y sub-superficiales de la Laguna de Aveiro atrapan cantidades relativamente elevadas de elementos vestigiales (Delgado *et al.*, 1994, 1996, 2000), tales como Cu, Pb, Co, Ni, Cd, Zn, Fe, Mn y Cr, los cuales se considera que son parcialmente adsorbidos, especialmente en partículas arcillosas y limosas.

Se han publicado varios trabajos sobre la variabilidad de los parámetros texturales y sedimentológicos (Corrochano *et al.*, 1997, 1999), así como sobre la composición mineralógica (Delgado *et al.*, 1992; Rocha *et al.*, 2000) de las fracciones fina (<63 μm) y arcillosa (<2 μm) de muestras de sedimento de la Laguna de Aveiro.

de Veiros and Esteiro de Estarreja). Several surveys have been carried out (Ferreira da Silva, 1989; Barradas, 1992; Ferreira, 1993; Azevedo, 1999; Delgado *et al.*, 2000) in order to measure the trace metal contents in soil and surface water and estimate the most important input areas into Aveiro Lagoon.

Several areas with diverse industries (e.g., tanneries, metal-mechanic and pulp and paper industries) also exist in Águeda (Ferreira da Silva, 1989) and Cacia, whose effluents are discharged into the main rivers (Águeda and Vouga) of the region.

These discharges, together with the disposal of urban effluents, are responsible for the pollution in the estuarine and riverine systems of the area. The surface and near-surface sediments of Aveiro Lagoon trap relatively large quantities of trace metals (Delgado *et al.*, 1994, 1996, 2000), such as Cu, Pb, Co, Ni, Cd, Zn, Fe, Mn and Cr, considered to be partially adsorbed, particularly on silty and clayey particles.

Several studies carried out in Aveiro Lagoon have reported on the variability of the textural and sedimentological parameters (Corrochano *et al.*, 1997, 1999) and on the mineralogical composition (Delgado *et al.*, 1992; Rocha *et al.*, 2000) of the fine (<63 μm) and clay (<2 μm) fractions of sediment samples from the lagoon.

The objectives of this study were: (1) the overall characterization of Aveiro Lagoon to assess the environmental degradation; (2) to evaluate the changes in the chemical and mineralogical composition of the fine fraction (<63 μm) and the clay fraction (<2 μm) of sediment samples from the lagoon, collected mainly from the lower intertidal plain and subtidal deposits located along the Mira, Ílhavo and Ovar channels; (3) to investigate the zonography of the lagoon based on the parameters analyzed; and (4) to establish the relationships between the high trace metal concentrations and the clay content and clay mineral species in the sediments.

Materials and methods

Fifty underwater sediment samples weighing around 1 kg were collected using a dredge in the Aveiro Lagoon channels.

Mineralogical studies were based on X-ray diffraction (XRD) determinations, carried out on the fine (<63 μm) and clay (<2 μm) grain size fractions of the sediments, using a Phillips PW 3040/60 diffractometer. The clay fraction was separated by sedimentation, according to Stokes' law. Oriented specimens for subsequent X-ray diffraction analysis were then analyzed after drying, glycolation and heating to 300°C and 500°C. All samples were analyzed in the range from 2° to 40° 2 θ , at 1° 2 θ /min, with Cu-K α radiation. The XRD reflections were evaluated with the Phillips X'Pert 1.2 and Profit softwares. For the semi-quantitative determination of clay and non-clay minerals, the relative content of each identified mineral was estimated on the basis of its characteristic peak area corrected by the corresponding reflective power recommended by Schultz (1964), Barahona (1974), Thorez (1976), Mellinger (1979) and Pevear and Mumpton (1989).

Los objetivos del presente estudio fueron: (1) realizar una caracterización global de la Laguna de Aveiro para determinar su degradación ambiental; (2) evaluar los cambios en la composición química y mineralógica de las fracciones fina (<63 μm) y arcillosa (<2 μm) de muestras de sedimento de la laguna, recolectadas principalmente de las planicies intermareales y los depósitos submareales localizados en los canales de Mira, Ílhavo y Ovar; (3) investigar la zonografía de la laguna con base en los parámetros analizados; y (4) establecer las relaciones entre las elevadas concentraciones de elementos vestigiales y el contenido de arcilla y especies de minerales arcillosos en los sedimentos.

Materiales y métodos

Se recolectaron 50 muestras de sedimento subacuático, pesando alrededor de 1 kg, con una draga en los canales de la Laguna de Aveiro.

Los estudios mineralógicos se basaron en determinaciones mediante difracción de rayos X (XRD) de las fracciones fina (<63 μm) y arcillosa (<2 μm) de los sedimentos, utilizando un difractómetro Phillips PW 3040/60. Se separó la fracción arcillosa por sedimentación, según la ley de Stokes. Antes de su análisis por XRD, las muestras orientadas fueron puestas a secar, glicoladas y calentadas a 300°C y 500°C. Todas las muestras se analizaron en el intervalo de 2° a 40° 2 θ , a 1° 2 θ /min, con radiación Cu-K α . Las reflexiones por XRD fueron evaluadas con los programas Phillips X'Pert 1.2 y Profit. Para la determinación semicuantitativa de arcilla y minerales no arcillosos, se estimó el contenido relativo de cada mineral identificado con base en su área pico característica, corregida mediante el correspondiente poder reflectivo recomendado por Schultz (1964), Barahona (1974), Thorez (1976), Mellinger (1979) y Pevear y Mumpton (1989).

Las alícuotas de sedimento seco (1 g) fueron digeridas en una mezcla de ácidos concentrados de 3 mL de HCl, 2 mL de HNO₃ y 1 mL de HF, y finalmente se disolvieron en HNO₃ 4N. Las concentraciones de Fe, Cu, Pb, Zn, Mn, Cd, Co, Ni y Cr en la solución de ácidos se determinaron por espectrometría de absorción atómica (Lecomte y Sondag, 1980).

Para controlar el proceso de análisis y determinar posibles errores en los lotes, se incluyeron muestras de un lote junto con las de otros lotes. La precisión de los resultados analíticos se estimó mediante análisis de réplicas (Garrett, 1973). La precisión analítica, definida como el porcentaje de desviación estándar con relación a un nivel de confianza de 95%, fue de 6.8% para Cu, 3.7% para Pb, 5.5% para Zn, 2.1% para Fe, 7.2% para Mn, 7.5% para Co, 7.1% para Ni, 6.8% para Cr y 13% para Cd.

Se realizó un análisis multivariado (análisis de componentes principales) de los datos químicos. Según Imbrie y Van Andel (1964), Jöreskog *et al.* (1976), Davis (1986) y Reyment y Jöreskog (1993), el uso de estos métodos estadísticos permite una buena caracterización, mediante la reducción de la complejidad del modelo y la clasificación de las variables y muestras en grupos naturales (Mezzadri y Saccani, 1989).

The dried sediment aliquots (1 g) were digested in a mixture of 3 mL HCl, 2 mL HNO₃ and 1 mL HF concentrated acids, and finally dissolved in 4N HNO₃. The concentrations of Fe, Cu, Pb, Zn, Mn, Cd, Co, Ni and Cr in the acid solution were determined by atomic absorption spectrometry (Lecomte and Sondag, 1980).

To control the analytical process and check for possible batch errors, samples from one batch were included in other batches. The precision of the analytical results was estimated by replicate analysis (Garrett, 1973). Analytical precision, defined as the percent relative standard deviation at the 95% confidence level, is 6.8% for Cu, 3.7% for Pb, 5.5% for Zn, 2.1% for Fe, 7.2% for Mn, 7.5% for Co, 7.1% for Ni, 6.8% for Cr and 13% for Cd.

Multivariate analysis (principal components analysis) of the chemical data was carried out. The use of these statistical methods, as outlined by Imbrie and Van Andel (1964), Jöreskog *et al.* (1976), Davis (1986) and Reyment and Jöreskog (1993), allows a convenient characterization of the data, through the reduction of the complexity of the model and classification of the variables and samples into natural groups (Mezzadri and Saccani, 1989).

Results and discussion

The principal minerals of the fine fraction (<63 µm) of the sediments were phyllosilicates (Phyl), quartz (Qz), plagioclase (P) and K-feldspar (FK). Several accessory minerals were identified: anhydrite (An), opal C/CT (Op), calcite (Ca), dolomite (Do), siderite (Sy), pyrite (Py) and zeolites (Ze) (fig. 2). The finer versus coarser detrital ratio (Phyl/Qz + Fk + P) gives some indication about the hydrodynamic behaviour of the channels in Aveiro Lagoon. The higher values of this ratio correspond to low hydrodynamic levels that were favourable to higher rates of sediment deposition (fig. 3).

Regarding the clay fraction (<2 µm), illite (Il) was the predominant mineral, accompanied by kaolinite (K), chlorite (C), vermiculite (V) and smectite (Sm) (fig. 4). These clay minerals show, in general, low/medium crystallinity with no significant variation. Illite shows a slightly higher crystallinity, with a discrete lateral heterogeneity.

In the analysis of the chemical data (table 1), the nine variables (Cu, Pb, Co, Ni, Cd, Zn, Fe, Mn and Cr) were logarithmically transformed. This transformation allows a substantial decrease in the coefficient of variation, preventing subsequent estimation problems.

The nine principal components extracted from the correlation matrix accounted for 38.1%, 15.7%, 12.7%, 11.5%, 10.19%, 8.38%, 2.18%, 0.88% and 0.34% of the total variance. So, the first three factors represent 66.5% of the total variance. The fourth factor (11.5%) hardly explains more variance than any of the original variables alone (1/9 = 11.1%).

The multivariate factorial analysis (principal components analysis) of the chemical data allows the following considerations (tables 1, 2):

Resultados y discusión

Los principales minerales de la fracción fina (<63 µm) de los sedimentos fueron filosilicatos (Phyl), cuarzo (Qz), plagioclasa (P) y feldespato (FK). Se identificaron varios minerales asociados: anhidrita (An), ópalo C/CT (Op), calcita (Ca), dolomita (Do), siderita (Sy), piritita (Py) y ceolitas (Ze) (fig. 2). La razón detrítico más fino/grueso (Phyl/Qz + Fk + P) indica el comportamiento hidrodinámico de los canales de la Laguna de Aveiro. Los valores más altos de esta razón corresponden a los niveles hidrodinámicos bajos que favorecieron las tasas más altas de depósito de sedimento (fig. 3).

Con respecto a la fracción arcillosa (<2 µm), el mineral predominante fue la illita (Il), junto con la caolinita (K), clorita (C), vermiculita (V) y esmectita (Sm) (fig. 4). En general, estos minerales arcillosos muestran de baja a mediana cristalinidad sin variaciones significativas. La illita muestra una cristalinidad ligeramente mayor, con heterogeneidad lateral discreta.

En el análisis de los datos químicos (tabla 1), las nueve variables (Cu, Pb, Co, Ni, Cd, Zn, Fe, Mn y Cr) fueron transformadas logarítmicamente. Esta transformación permite una reducción substancial del coeficiente de variación, lo cual evita problemas de estimación posteriores.

Los nueve componentes principales extraídos de la matriz de correlación explicaron 38.1%, 15.7%, 12.7%, 11.5%, 10.19%, 8.38%, 2.18%, 0.88% y 0.34% de la varianza total. Así, los primeros tres factores representan 66.5% de la varianza total. El cuarto factor (11.5%) apenas explica una varianza ligeramente mayor a la explicada por cualquiera de las variables originales solas (1/9 = 11.1%).

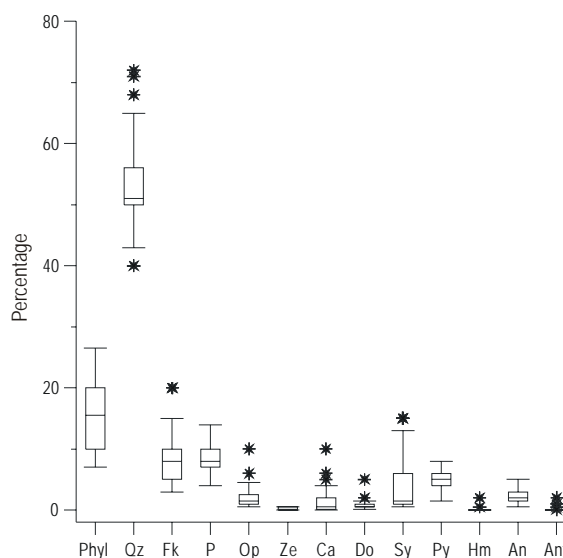


Figure 2. Box-plot of the minerals identified in the fine fraction of the sediments of the Aveiro Lagoon channels: median, first and third quartile, minimum and maximum and outliers.

Figura 2. Gráfica de los minerales identificados en la fracción fina de los sedimentos de los canales de la Laguna de Aveiro: mediana, primer y tercer cuartiles, mínimo y máximo, y valores atípicos.

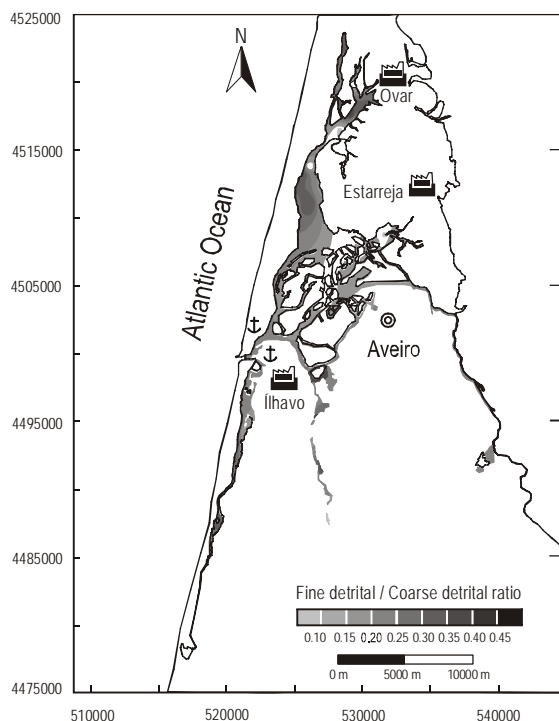


Figure 3. Fine detritus versus coarse detritus ratio mapping. Fine detritus corresponds to phyllosilicates and coarse detritus to quartz and feldspars.
Figura 3. Cartografía de la razón de detrito fino vs detrito grueso. El detrito fino corresponde a los filosilicatos y el grueso a cuarzo y feldspatos.

- The elements Cu, Co, Cd and Zn have a strong negative loading in Factor I (table 2). The corresponding mapping of the factor scores (fig. 5a) shows the influence of the industrial parks located close to Ovar and Estarreja (north of Aveiro).
- Factor II explains the Mn variable. Although the distribution pattern of Mn in the surface sediments of coastal areas is commonly defined by post-mobilization processes and precipitation of Mn and Fe oxides, the mapping of these factor scores (fig. 5b) evidences co-precipitation of the Mn and Fe oxides and the importance of the adsorption of trace metal from the liquid effluents of the Ovar and Estarreja chemical parks. These adsorption processes occur preferentially in more confined (therefore less hydrodynamic) channels where the bottom sediments are mainly silty/clayey muds richer in clay minerals displaying higher specific surface areas and cation exchange capacities, such as smectite, illite-smectite, vermiculite, illite-vermiculite interstratifications and vermiculite-Al hydroxide interlayers (Delgado *et al.*, 1992, 1996; Gomes and Delgado, 1993; Rocha *et al.*, 2000).
- Factor III explains the association between the Ni and Cr variables. The peculiar cartographic distribution of the

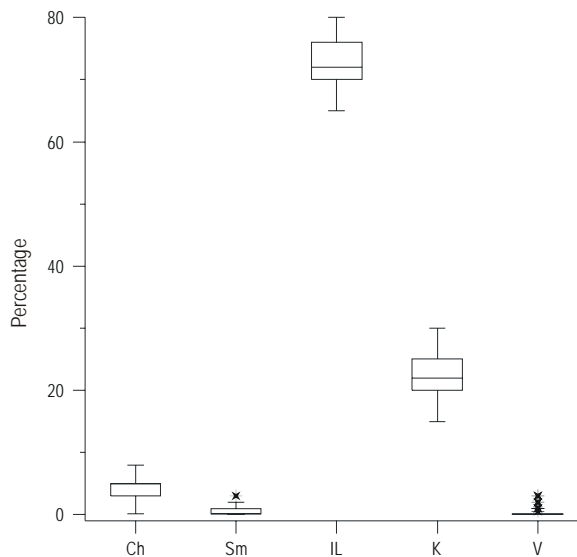


Figure 4. Box-plot of minerals identified in the clay fraction of the sediments of the Aveiro Lagoon channels: median, first and third quartile, minimum and maximum and outliers.

Figura 4. Gráfica de los minerales identificados en la fracción arcillosa de los sedimentos de los canales de la laguna: mediana, primer y tercer cuartiles, mínimo y máximo y valores atípicos.

El análisis multivariado (análisis de componentes principales) de los datos químicos permite las siguientes consideraciones (tablas 1, 2):

- Los elementos Cu, Co, Cd y Zn tienen una fuerte carga negativa en el Factor I (tabla 2). La cartografía correspondiente a la puntuación factorial (fig. 5a) muestra la influencia de los parques industriales localizados cerca de Ovar y Estarreja (al norte de Aveiro).
- El Factor II explica la variable Mn. Aunque el patrón de distribución de Mn en los sedimentos superficiales de zonas costeras es comúnmente definido por procesos posteriores a la movilización y por la precipitación de óxidos de Mn y Fe, la cartografía de estos valores factoriales (fig. 5b) indica coprecipitación de los óxidos de Mn y Fe, así como la importancia de la adsorción de elementos vestigiales de los efluentes de los parques químicos de Ovar y Estarreja. Estos procesos de adsorción preferentemente suceden en canales más confinados (y por tanto menos dinámicos), donde los sedimentos del fondo son principalmente lodos arcillosos/limosos ricos en minerales de arcilla que exhiben mayores áreas superficiales específicas y capacidad de intercambio catiónico, como en interestratificaciones de esmectita, illita-esmectita, vermiculita e illita-vermiculita, e intercapas de vermiculita e hidróxido de Al (Delgado *et al.*, 1992, 1996; Gomes y Delgado, 1993; Rocha *et al.*, 2000).
- El Factor III explica la asociación entre las variables Ni y Cr. La distribución cartográfica particular de los valores factoriales (fig. 6a) sugiere ya sea un control litológico/

Table 1. Trace metal concentrations (ppm) determined in the sediments collected from the Mira, Ílhavo and Ovar channels of Aveiro Lagoon.
Tabla 1. Concentraciones de elementos vestigiales (ppm) determinados en sedimentos recolectados en los canales de Mira, Ílhavo y Ovar de la Laguna de Aveiro.

Sample	Cu	Pb	Co	Ni	Cd	Zn	Fe	Mn	Cr
1	298	56	49	42	10.0	3961	26217	223	44
2	18	42	32	38	0.0	97	26520	408	42
3	52	52	41	40	1.5	883	25614	236	53
4	25	51	37	32	0.0	213	20379	622	39
5	31	53	31	34	0.0	157	12801	152	39
6	23	45	28	32	0.0	234	24299	187	40
7	14	34	37	32	0.0	50	32168	131	45
8	34	53	31	32	0.0	183	22384	175	44
9	33	53	34	39	0.0	263	20612	236	46
10	19	40	35	39	0.0	94	27209	257	48
11	92	48	32	40	0.4	485	23357	211	44
12	13	37	24	26	0.0	155	15674	126	34
13	42	70	36	66	0.0	243	18136	129	38
14	30	47	33	34	0.0	115	27315	176	41
15	26	47	30	34	0.0	108	26672	151	40
16	24	45	34	34	0.0	114	27136	142	37
17	13	37	28	24	0.0	54	20283	141	26
18	22	41	32	31	0.0	92	23740	142	33
19	28	47	32	33	0.0	123	25923	154	36
20	30	42	30	32	0.0	134	36301	341	33
21	14	44	30	34	0.0	91	23268	246	39
22	21	46	32	38	0.0	183	26944	181	49
23	22	49	30	36	0.0	207	21647	171	42
24	28	46	33	39	0.0	513	29535	221	40
25	25	55	35	44	0.0	132	31875	263	53
26	29	46	36	39	0.0	567	31304	256	36
27	23	51	33	36	0.0	220	22953	175	39
28	16	40	31	31	0.0	145	22443	191	37
29	21	45	36	35	0.0	228	27652	245	35
30	32	119	41	40	0.0	178	30680	246	34
31	63	58	47	46	2.4	2015	29610	313	53
32	20	46	42	46	0.0	142	22704	341	34
33	29	59	33	36	0.0	191	21768	157	38
34	22	44	32	34	0.0	338	15578	159	42
35	89	72	41	48	0.0	375	21234	176	41
36	74	68	36	41	0.0	214	32283	260	48
37	174	91	60	40	0.0	656	24375	2607	39
38	85	197	34	45	0.0	347	21168	273	67
39	30	53	32	36	0.3	188	27185	221	42
40	54	43	33	34	0.0	218	44069	486	32
41	28	61	34	39	0.0	134	27917	188	64
42	17	1091	35	40	0.0	125	23973	219	35
43	12	38	31	32	0.0	102	21193	146	39
44	42	51	41	44	1.0	701	28712	227	36
45	21	43	41	48	0.0	119	33284	355	40
46	36	59	35	43	0.4	273	23091	150	35
47	34	46	38	40	0.0	560	24725	190	33
48	28	47	41	35	0.0	87	30193	218	23
49	32	42	35	37	0.7	565	21018	209	20
50	45	65	34	43	0.6	346	24794	159	19

Table 2. Factor loadings (unrotated). Marking loadings are >0.50.
Tabla 2. Cargas factoriales (sin rotar). Las cargas son >0.50.

	Factor I	Factor II	Factor III	Factor IV
Cu	-0.927	-	-	-
Pb	-	-	-	-0.620
Co	-0.802	-	-	-
Ni	-	-	-0.598	-
Cd	-0.832	-0.511	-	-
Zn	-0.893	-	-	-
Fe	-	-	-	0.627
Mn	-	0.738	-	-
Cr	-	-	-0.619	-
Explained variance	3.432	1.411	1.140	1.038
% total variance	38.1	15.7	12.7	11.5

factor scores (fig. 6a) suggests either a lithological/mineralogical control (vermiculite and smectite rich muds) or some influence of different chemical parks surrounding the lagoon (Ovar, Estarreja and Ílhavo), pointing to the influence of the naval activities (port and shipyards) linked with Aveiro harbour.

mineralógico (lodos ricos en vermiculita y esmectita) o alguna influencia de diferentes parques químicos alrededor de la laguna (Ovar, Estarreja e Ílhavo), señalando la influencia de las actividades navales (puerto y astilleros) vinculadas con Aveiro.

- El Factor IV explica la variable Fe de forma opuesta a la variable Pb. Los valores positivos de este factor muestran la asociación entre Fe y las actividades del puerto, mientras que la cartografía de los valores negativos indica la asociación de Pb con el parque industrial de Estarreja (fig. 6b).

La cartografía de los diferentes valores factoriales confirma, en general, el modelo de dispersión desarrollado por Delgado *et al.* (2000), quienes señalan a la región de Ovar como la principal fuente de Cu y Zn. La distribución de los valores del Factor I confirma esta conclusión e indica un confinamiento de su dispersión, pero excluye la región de Ílhavo como la segunda fuente principal de Zn, como fue sugerido por Delgado *et al.* (2000) (fig. 7); sin embargo, se ratificó que la distribución de Cr y Ni (Factor III) concuerda con las conclusiones de estos autores, mientras que Pb (Factor IV) muestra un confinamiento y, simultáneamente, un cambio de foco hacia el oeste (fig. 8).

La comparación del comportamiento de la razón de minerales detríticos finos vs gruesos (fig. 3) con la puntuación

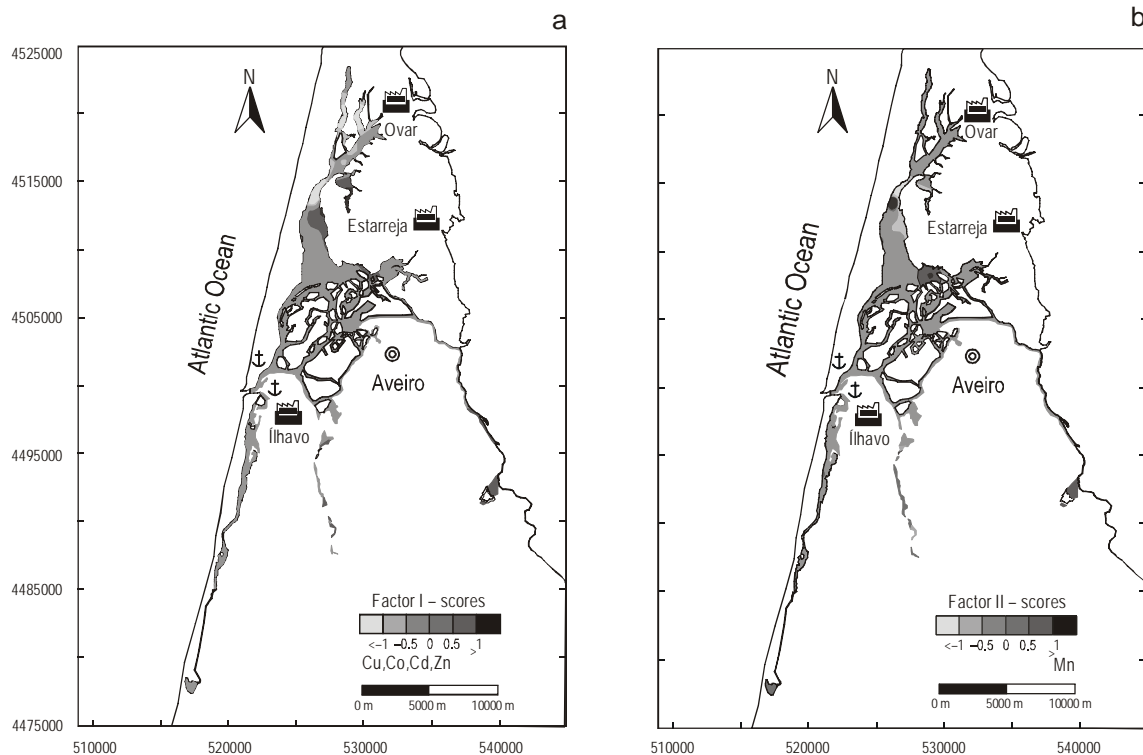


Figure 5. Mapping of the Factor I (a) and Factor II (b) scores. Significant scores are lesser or greater than -0.5 and 0.5, respectively.
Figura 5. Cartografía de la puntuación del Factor I (a) y Factor II (b). Los valores significativos son menores o mayores que -0.5 y 0.5, respectivamente.

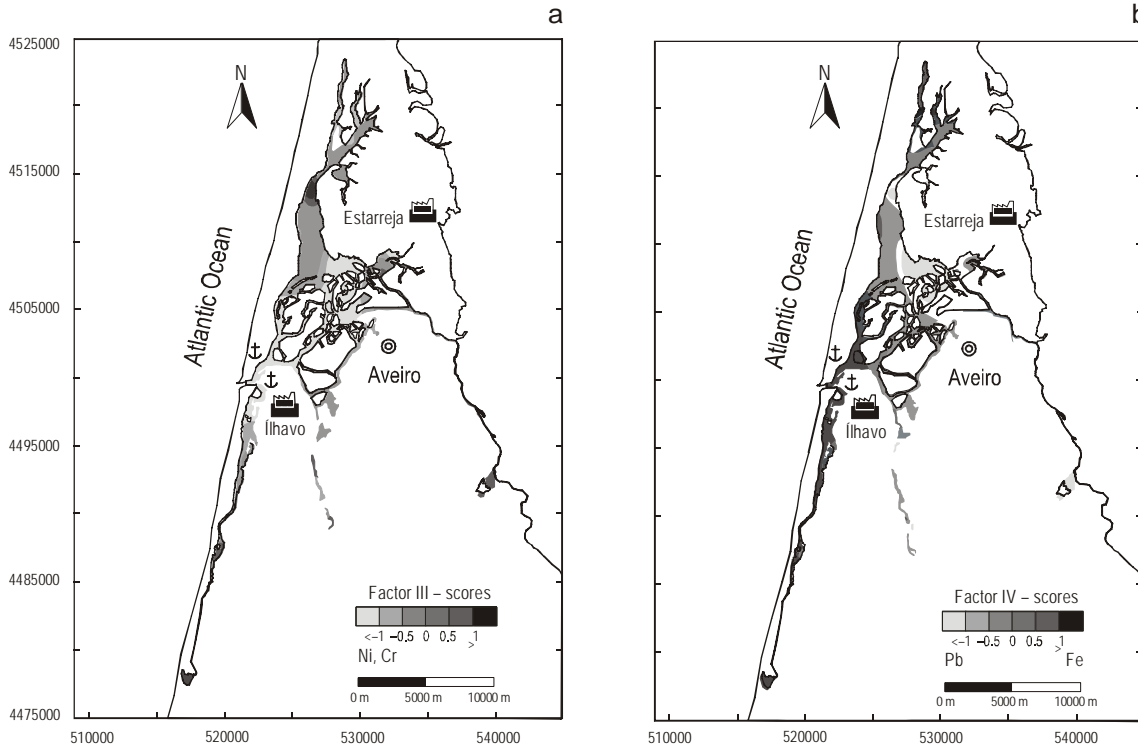


Figure 6. Mapping of the Factor III (a) and Factor IV (b) scores. Significant scores are lesser or greater than -0.5 and 0.5 , respectively.
Figura 6. Cartografía de la puntuación del Factor III (a) y Factor IV (b). Los valores significativos son menores o mayores que -0.5 y 0.5 , respectivamente.

- Factor IV explains the Fe variable in opposition to the Pb variable. The positive scores of this factor show the association between Fe and harbour activities, while the mapping of negative scores points to some association of Pb with the Estarreja industrial park (fig. 6b).

The mapping of the different factor score values confirms, in general, the dispersion model developed by Delgado *et al.* (2000). These authors point to the Ovar region as the main source of Cu and Zn. The distribution of the Factor I scores confirms this conclusion and indicates a confinement of their dispersion, but excludes the Ílhavo region as the second main source of Zn, as reported by Delgado *et al.* (2000) (fig. 7); however, we verified that the distribution of Cr and Ni (Factor III) is in accordance with the conclusions of Delgado *et al.* (2000), whereas Pb (Factor IV) reveals a confinement and, simultaneously, a focus shift westwards (fig. 8).

Comparing the behaviour of the fine versus coarse detrital mineral ratio (fig. 3) with the factors scores (fig. 5), the occurrence of some overlapping between the higher values of this ratio and the significant factor score areas is clear, suggesting a “hydraulic” control over the chemical dispersion of the elements in the lagoon channels. Dispersion of fine particles, which have a larger specific area, may be an important vehicle to transport anthropogenic metals from one site to another.

factorial (fig. 5), muestra claramente un traslape entre los valores más altos de esta razón y las áreas de valores factoriales significativos. Esto sugiere un control “hidráulico” sobre la dispersión química de los elementos en los canales de la laguna. La dispersión de partículas finas, con un área específica mayor, puede ser un vehículo importante para transportar metales antropogénicos de un sitio a otro.

En cuanto a la relación entre las concentraciones de elementos vestigiales y la distribución de minerales arcillosos, se encontró que los contenidos de elementos vestigiales sí son mayores en las zonas donde los sedimentos son más ricos en minerales arcillosos, con mayores áreas superficiales específicas y capacidades de intercambio catiónico, en relación con la existencia de interestratificaciones de esmectita, illita-esmectita, vermiculita e illita-vermiculita, así como intercapas de vermiculita e hidróxido de Al (Delgado *et al.*, 1992, 1996; Gomes y Delgado, 1993; Rocha *et al.*, 2000).

Con base en la cartografía de los contenidos de Cu, Ni, Pb, Zn y Cr en los sedimentos de los canales de la Laguna de Aveiro y su comparación con los obtenidos en la década de los años ochenta por Delgado *et al.* (2000) (figs. 7, 8), se puede concluir que Cu y Zn muestran una tendencia a dispersarse de sus fuentes en Ovar y Estarreja y, al mismo tiempo, altos contenidos de éstos están más confinados en el sector norte (cerca de Ovar). El Ni muestra una dispersión, principalmente de su fuente en Estarreja y de la cuenca del Bajo Vouga. El Pb exhibe

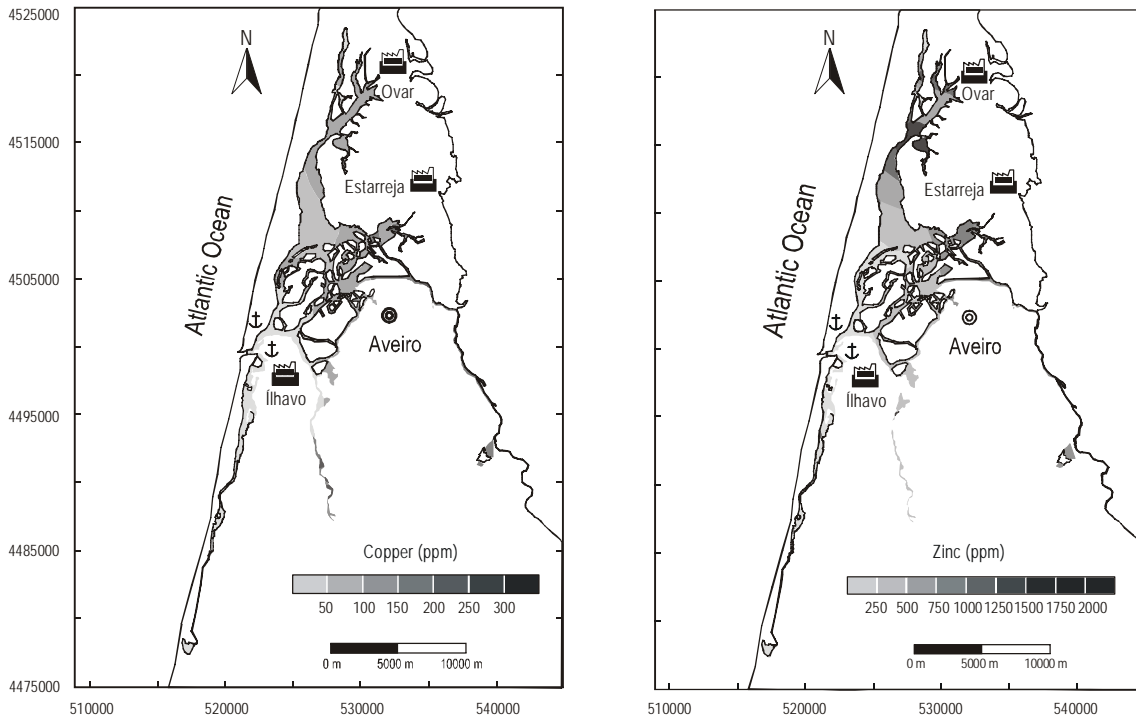


Figure 7. Dispersion maps of Cu and Zn; data from Delgado *et al.* (2000).
 Figura 7. Mapas de dispersión de Cu y Zn; datos de Delgado *et al.* (2000).

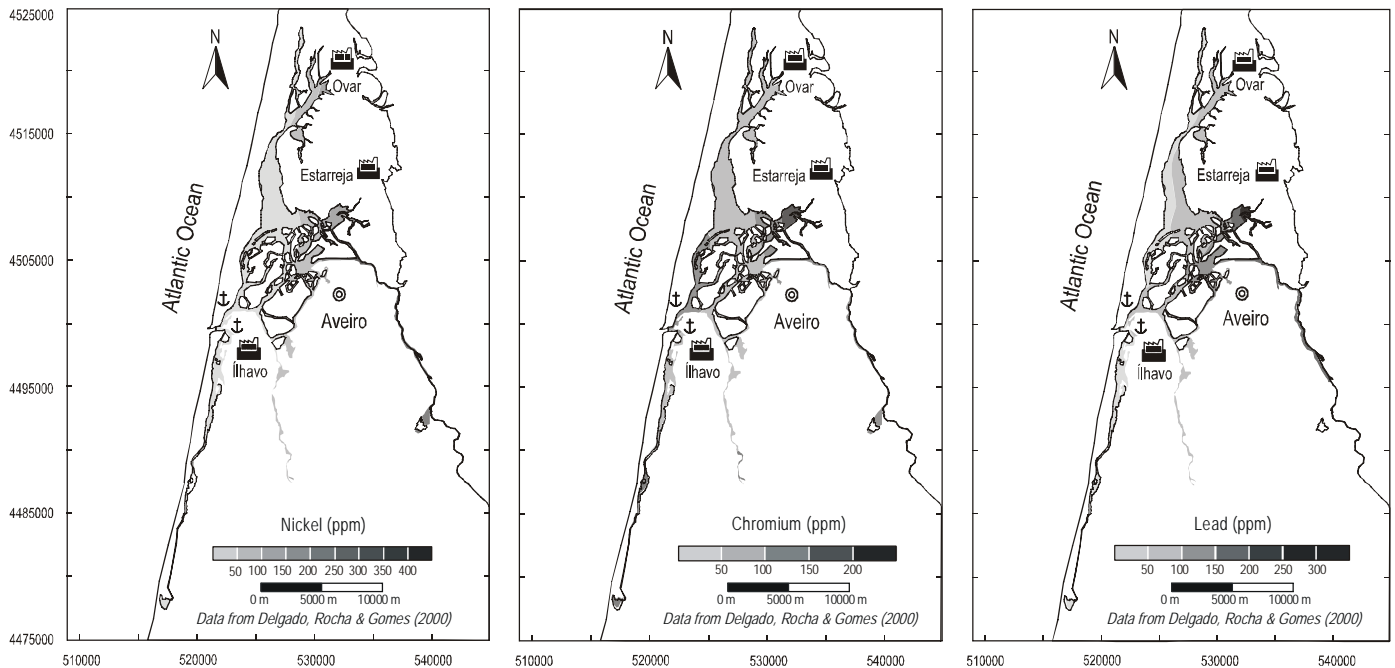


Figure 8. Dispersion maps of Ni, Cr and Pb; data from Delgado *et al.* (2000).
 Figura 8. Mapas de dispersión de Ni, Cr y Pb; datos de Delgado *et al.* (2000).

Regarding the relationship between trace metal concentrations and clay mineral distribution, it was found that higher contents of trace metals do occur in zones where the sediments are richer in clay minerals, displaying higher specific surface areas and cation exchange capacities, in relation to the

una tendencia ligera a dispersarse del área de Estarreja y a confinarse en la zona central de la laguna.

En conclusión, la distribución bien localizada de los elementos vestigiales analizados sugiere que la actividad antropogénica significativa (particularmente industrial) es el

existence of smectite, illite-smectite, vermiculite, illite-vermiculite interstratifications and vermiculite-Al hydroxide interlayers (Delgado *et al.*, 1992, 1996; Gomes and Delgado, 1993; Rocha *et al.*, 2000).

Mapping the sediment contents of Cu, Ni, Pb, Zn and Cr from the Aveiro Lagoon channels and comparing with those obtained in the 1980s by Delgado *et al.* (2000) (figs. 7, 8), we can conclude that Cu and Zn exhibit a tendency to disperse from the Ovar and Estarreja source areas and simultaneously to be more confined, with high contents in the north sector (near Ovar); Ni shows a dispersion, mainly from the Estarreja source area and from the Lower Vouga basin; Pb exhibits a slight tendency to disperse from the Estarreja source area and to a confinement in the central zone of the lagoon.

In summary, the well-located distribution of the trace metals analyzed points to a relevant anthropogenic activity (particularly industrial) as the main factor responsible for the geochemical signature observed in the surface sediments from Aveiro Lagoon, in regards to trace metals; however, the contents of the referred metals in the same sediments also denote some hydrodynamic control due to the silting up of the lagoon channels. Evidence was found that heavy metal concentrations are higher in the more confined (therefore less hydrodynamic) channels, where the bottom sediments are richer in finer particles (silty and clayey) and display a mineralogical composition characterized by high contents of clay minerals, displaying higher specific surface areas and cation exchange capacities (such as smectite, illite-smectite, vermiculite, illite-vermiculite interstratifications and vermiculite-Al hydroxide intergrades). There is some preferential concentration of heavy metals in sediments richer in the finest fractions; therefore, higher clay contents favour heavy metal concentrations.

Acknowledgements

The present work was supported by project PRAXIS 2/2.1/MAR/1750/95 ("Estudo integrado da transferência e efeitos de contaminantes em sedimentos, Ria de Aveiro").

References

Azevedo, M.C.C. (1999). Contribuição para a Caracterização Ambiental da Área Envolvente do Complexo Químico de Estarreja. M.Sc. thesis, University of Aveiro, Aveiro, Portugal.

Barahona, E. (1974). Arcillas de ladrillería de la provincia de Granada: Evaluación de algunos ensayos de materias primas. Ph.D. thesis, Granada University, Spain, 398 pp.

Barradas, J.J.M. (1992). Geoquímica de elementos maiores e vestigiais em amostras de solos, sedimentos de Vale e águas subterráneas. Contribuição para a Caracterização Ambiental da Zona Envolvente ao Complexo de Estarreja. Ph.D. Thesis, University of Aveiro, Aveiro, 204 pp.

Batista, A.C., Ferreira da Silva, E.A., Azevedo, M.C.C., Sousa, A.J. and Cardoso-Fonseca, E. (2002). Soil data analysis from central Portugal by principal component analysis and geostatistical techniques. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 2: 15–25.

principal factor que determina la huella geoquímica observada en los sedimentos superficiales de la Laguna de Aveiro, en cuanto a los elementos vestigiales; sin embargo, los contenidos de éstos en los mismos sedimentos indica también algún control hidrodinámico debido al enterramiento de los canales de la laguna. Se encontró evidencia de que las concentraciones de metales pesados son mayores en los canales más confinados (y por tanto menos hidrodinámicos), donde los sedimentos del fondo son más ricos en partículas finas (limo y arcilla) y muestran una composición mineralógica caracterizada por altos contenidos de minerales arcillosos, con mayores áreas superficiales específicas y capacidades de intercambio catiónico (como interstratificaciones de esmectita, illite-smectita, vermiculita, illite-vermiculita, e intercapas de vermiculita e hidróxido de Al). Existe cierta concentración preferencial de metales pesados en los sedimentos más ricos en fracciones finas; por tanto, mayores contenidos de arcilla favorecen las concentraciones de metales pesados.

Agradecimientos

El presente trabajo recibió apoyo del proyecto PRAXIS 2/2.1/MAR/1750/95 ("Estudo integrado da transferência e efeitos de contaminantes em sedimentos, Ria de Aveiro").

Traducido al español por Christine Harris.

Corrochano, A., Galera, M., Bernardes, C.A. y Barba, P. (1997). Características de la llanura intermareal asociada al canal de Mira (dominio interno del complejo de isla-barrera de Aveiro, Portugal). *Geogaceta*, 22: 47–50.

Corrochano, A., Galera, M., Jaen, P., Barba, P. y Bernardes, C.A. (1999). Facies y evolución holocena reciente en el canal mareal de Mira (Portugal). *Rev. Soc. Geol. España*, 12(1): 123–135.

Costa, C. and Jesus, C. (1999). Case study of heavy-metals pollution in Estarreja (Portugal). *International Conference on Investigation Methods on Soil Contamination*, Lisbon, 10.

Davis, J.C. (1986). *Statistics and Data Analysis in Geology*. Wiley, New York, 646 pp.

Delgado, H., Rocha, F. and Gomes, C. (1992). Evolution of the Aveiro Lagoon during the last 500 years based on clay mineralogy. *Min. Petr. Acta*, Vol. XXXV-A: 105–110.

Delgado, H., Rocha, F. and Gomes, C. (1994). New data on heavy metals in the sediments of the Aveiro Lagoon. *Proc. Littoral 94* (Eurocoast, Lisbon), pp. 516–518.

Delgado, H., Rocha, F. and Gomes, C. (1996). Statistical data analysis relating heavy metal concentrations and distribution to recent sediment nature and composition in the Aveiro Lagoon (Portugal). *Proc. IVth Intern. Symp. on the Geochemistry of the Earth's Surface*, Int. Assoc. Geochem. Cosmochem./Univ. Leeds, pp. 383–388.

Delgado, H., Rocha, F. and Gomes, C. (2000). Modelos de dispersão de metais pesados nos sedimentos recentes da laguna de Aveiro e sua relação com a composição e textura dos sedimentos. In: A. Duarte, C. Vale and R. Prego (eds.), *Estudos de Biogeoquímica na Zona Costeira Ibérica* (Actas IX Sem. Ibérico Quím. Marinha), Univ. Aveiro, pp. 325–336.

- Ferreira, M.M.I. (1993). Mercúrio em Solos na Área do Complexo Químico de Estarreja. M.Sc. thesis, University of Aveiro, Aveiro, Portugal.
- Ferreira da Silva, E.A. (1989). Impacte Ambiental de Elementos Maiores e Vestigiais no Aquifero Superficial de Estarreja: Caracterização da Zona Envolvente ao Complexo de Estarreja. Provas de Aptidão Científica e Capacidade Pedagógica. Departamento de Geociências, Universidade de Aveiro, Portugal.
- Garrett, R.G. (1973). The determination of sampling and analytical errors in exploration geochemistry. *Econ. Geol.*, 68: 282-283.
- Gomes, C. S. F. and Delgado, H. M. S. (1993). Heavy metals in the sediments of the Aveiro lagoon (Portugal): sources and relationships with clay minerals. *Chem. Geol.*, 107(3-4): 423-426
- Imbrie, J. and Van Andel, T.H. (1964). Vector analysis of heavy-mineral data. *Bull. Geol. Soc. Am.*, 75: 1131-1156.
- Jöreskob, K.G., Klovan, J.E. and Reymont, R.A. (1976). *Geological Factor Analysis*. Elsevier, Amsterdam, 178 pp.
- Lecomte, P. and Sondag, F. (1980). Regional geochemical reconnaissance in the Belgian Ardennes, secondary dispersion patterns in the stream sediments. *Miner. Deposita*, 15(1): 47-60.
- Mellinger, R.M. (1979). Quantitative X-ray diffraction analysis of clay minerals. An evaluation. Saskatchewan Research Council, Canada, SRC Rep. G-79: 1-46
- Mezzadri, G. and Sacconi, E. (1989). Heavy mineral distribution in Late Quaternary sediments of the southern Aegean sea: Implications for provenance and sediment dispersal in sedimentary basins at active margins. *J. Sediment. Petrol.*, 59: 412-422.
- Pevear, D.R. and Mumpton, F.A. (1989). Quantitative mineral analysis of clays. CMS Workshop Lectures, 1. The Clay Minerals Soc., Colorado (USA).
- Reymont, R. and Jöreskob, K.G. (1993). *Applied Factor Analysis in the Natural Sciences*. Cambridge Univ. Press, Cambridge, 369 pp.
- Rocha, F. and Gomes, C. (1991). Clay mineralogy used for the definition of paleosurfaces in the Tertiary and Quaternary of the Aveiro sedimentary basin. *Mémoires des Sciences de la Terre, Ecole des Mines de Paris*, 18: 31-38.
- Rocha, F. and Gomes, C. (1992). Fibrous clay minerals as morpho-climatic markers in the Aveiro sedimentary basin. *Min. Petr. Acta*, Vol. XXXV-A: 217-226.
- Rocha, F. and Gomes, C. (1994). Discrimination of Tertiary and Quaternary lithostratigraphical units in the Aveiro region on the basis of clay minerals. *Acta Univ. Carolinae Geol. (Prague)*, 38: 381-390.
- Rocha, F., Galhano, A.C. and Gomes, C. (1999). Characterization and datation of Holocene mud layers from the urban area of Aveiro (Portugal). *Cuatern. Geomorfol.*, 13(1/2): 45-52.
- Rocha, F., Bernardes, C. and Delgado, H. (2000). Caracterização textural e mineralógica dos sedimentos da laguna de Aveiro, Portugal. Abstr. "3º Simp. Margem Contin. Atlant. Ibérica" (Univ. Algarve, Faro): 17-18.
- Schultz, L.G. (1964). Quantitative interpretation of mineralogical composition from X-ray and chemical data for the Pierre Shale. *US Geol. Surv. Prof. Paper*, 391-C: 1-31.
- Thorez, J. (1976). *Practical identification of clay minerals*. Ed. G. Lelotte, Belgique.