

## *Nota de Investigación/Research Note*

### Yttrium in the Vigo Ria (NW Iberian Peninsula): Sources, distribution, and background levels

### Itrio en la Ría de Vigo (NO Península Ibérica): Origen, distribución y valores de fondo

AJ Marmolejo-Rodríguez<sup>1,3</sup>, M Caetano<sup>2</sup>, H de Pablo<sup>2</sup>, C Vale<sup>2</sup>, R Prego<sup>3</sup>

<sup>1</sup> CICIMAR/IPN-Centro Interdisciplinario de Ciencias Marinas, Av. IPN s/n, 23096 La Paz, Baja California Sur, México.

\*E-mail: amarmole@ipn.mx

<sup>2</sup> INRB/IPIMAR-National Institute of Biological Resources, Av. Brasília, 1449-006 Lisboa, Portugal.

<sup>3</sup> IIM/CSIC-Instituto de Investigaciones Marinas, Eduardo Cabello 6, 36208 Vigo, España.

#### **Abstract**

Certain heavy minerals enriched in yttrium, such as monazite and xenotime, have previously been indexed in the Vigo area. The levels and spatial distribution of this element were studied in 50 surface sediment samples from the Vigo Ria. The highest levels were found along the southern margin in the middle of the ria, coinciding with the geological source of the Galiñeiro Complex. From this zone, a dilution of yttrium in the sediments was observed seaward due to the presence of calcium carbonate (outer ria) and upstream due to the input of migmatites, anatexites, and two-mica granites (inner ria). The estimated background concentration in the Vigo Ria was  $14.6 \pm 2.6 \text{ mg kg}^{-1}$  (Sc normalized), which is close to the average concentration found in surface sediments ( $13.4 \pm 5.4 \text{ mg kg}^{-1}$ ). This suggests that yttrium in the Vigo Ria sediments is mainly of lithogenic origin.

*Key words:* yttrium, background levels, Vigo Ria, Spain.

#### **Resumen**

Con base en el registro de minerales pesados ricos en itrio tales como la monacita y la xenotima en el área de Vigo, se midieron los contenidos y la distribución de este elemento en 50 muestras de sedimento superficial de la ría de Vigo. Se encontraron los valores más altos en el margen sur de la mitad de la ría, lo cual coincide con una característica geológica procedente del Complejo del Galiñeiro. Se observó, a partir de esta zona, una dilución de itrio debida a la presencia de carbonato de calcio en la parte externa de la ría y además por la entrada de migmatitas, anatemitas y granitos de dos micas en la parte interna de la ría. El valor de fondo medio calculado para la ría de Vigo fue de  $14.6 \pm 2.6 \text{ mg kg}^{-1}$  (normalizado con Sc) el cual es cercano a la concentración media estimada en los sedimentos superficiales  $13.4 \pm 5.4 \text{ mg kg}^{-1}$ . El origen de itrio en la ría de Vigo es principalmente litogénico.

*Palabras clave:* itrio, valores de fondo, ría de Vigo, Galicia, España.

#### **Introduction**

Heavy minerals are highly resistant to mechanical and chemical weathering processes. Monazite and xenotime have been used to establish associations between source rocks and weathering products such as soils and sediments (Murad 1978). Both minerals are abundant in the Vigo Ria sands (Pardillo and Soriano 1929), and associated with granitic, gneiss, igneous, and metamorphic rocks that dominate the margins (Nombela *et al.* 1995, Evans *et al.* 2003). In granitic rocks, the bulk of the yttrium content can be expected to occur in xenotime mineral (Murad 1978); however, it is also recovered commercially from bastnasite and monazite sands, which may contain approximately 0.2% and 3% of Y, respectively (Handbook of Chemistry and Physics 1982–1983).

Yttrium (Y) is considered a relatively abundant element in the Earth's crust, where its mean concentration is  $33 \text{ mg kg}^{-1}$  (Taylor 1964). It can be transported associated with terrigenous particles (Lawrence *et al.* 2006), and Y concentrations between

#### **Introducción**

Los minerales pesados son altamente resistentes a los procesos de intemperismo físico y químico. La monacita y la xenotima son utilizadas para establecer asociaciones entre la roca fuente y los productos del intemperismo, tales como suelos y sedimentos (Murad 1978). Ambos minerales son abundantes en las arenas de la ría de Vigo (Pardillo y Soriano 1929) y están asociados con rocas ígneas (granito) y metamórficas (gneises) que dominan sus márgenes (Nombela *et al.* 1995, Evans *et al.* 2003). En las rocas graníticas la concentración de itrio depende del mineral xenotima (Murad 1978); sin embargo, éste se puede obtener comercialmente a partir de arenas con bastnasita y monacita, las cuales pueden alcanzar niveles de 0.2% hasta 3% de Y, respectivamente (Handbook of Chemistry and Physics 1982–1983).

El itrio (Y) es considerado un elemento relativamente abundante en la corteza terrestre ( $33 \text{ mg kg}^{-1}$ , Taylor 1964), puede ser transportado asociado a partículas terrígenas

15 and 25 mg kg<sup>-1</sup> have been found in sediments from pristine estuaries (Kramer *et al.* 2002).

Anthropogenic sources of Y include mining of rare earth and ceramic dust. Studies of southwestern Iberian Peninsula rivers showed that mining activities caused the enrichment of this element in estuarine sediments, with the highest content in core sediments of 163 mg kg<sup>-1</sup> (Borrego *et al.* 2004), and decreasing towards the continental shelf (Machado *et al.* 2005). Because of its little involvement in early diagenetic reactions, Y has been used for tracing soils and sediments back to the parent rocks (Murad 1978).

The northwestern Iberian Peninsula is characterized by several geological features, such as the Galiñeiro Complex (Montero *et al.* 1998) and Malpica-Tuy Band (Gil-Ibarguchi and Ortega 1985). Both are enriched in bastnasite, parisite, xenotime, thalenite, and yttrialite. Vigo Ria crosses these geological structures and is therefore an ideal system to study both the weathering of the margins and the transport of particles towards the continental shelf. These processes may be evaluated through the analysis of Y in sediments, which is very abundant in the minerals found at these two locations. This study aimed to characterize the spatial distribution, to assess the background levels of Y, and to evaluate possible enrichments of this metal in surface sediments of the Vigo Ria.

## Material and methods

Fifty samples of surface sediment were collected in May 2005 from the Vigo Ria using Van Veen grabs. The top sediment layer was removed with a plastic spatula, introduced into LDPE (low density polyethylene) bottles, and kept at 4°C until analysis. All the material used to handle the sediment was previously washed with nitric acid (10%) for at least 24 h and rinsed with ultra-pure Milli-Q water (18.2 MΩ). Each sample was oven dried at 40°C and kept in LDPE vials. Each sample was sieved through a 2-mm mesh, ground with an agate mortar, and homogenized.

Sediments (approximately 100 mg) were mineralized completely with 6 cm<sup>3</sup> of HF (40%) and 1 cm<sup>3</sup> of aqua regia (HCl-36%:HNO<sub>3</sub>-60 %, 3:1) in closed Teflon bombs at 100°C during 1 h (Rantala and Loring 1975). The bomb content was poured into 100 cm<sup>3</sup> volumetric flasks containing 5.6 g boric acid and filled with Milli-Q water (18.2 MΩ). Calcium was analyzed by flame atomic absorption spectrometry (Perkin Elmer AA100) with a nitrous oxide-acetylene flame. Levels were determined with the method of standard additions. For the determination of scandium (Sc) and Y, sediments (approximately 100 mg) were mineralized using HF-HNO<sub>3</sub>-HCl in the proportions indicated above and the residue obtained was evaporated to near dryness in Teflon vials (DigiPrep HotBlock, SCP Science), re-dissolved with 1 cm<sup>3</sup> of double-distilled HNO<sub>3</sub> and 5 cm<sup>3</sup> of Milli-Q water, heated for 20 min at 75°C, and diluted to 50 cm<sup>3</sup> with Milli-Q water (Caetano *et al.* 2007). Two procedural blanks were prepared using both analytical

(Lawrence *et al.* 2006) y se encuentra en sedimentos de estuarios prístinos en concentraciones entre 15 y 25 mg kg<sup>-1</sup> (Kramer *et al.* 2002).

Las actividades mineras que aumentan la concentración de metales, tales como los elementos de las tierras raras y el polvo de cerámica, se consideran fuentes antropogénicas de itrio. En el suroeste de la Península Ibérica, el efecto de los procesos mineros estudiados en los sedimentos de un núcleo (163 mg Y kg<sup>-1</sup>, Borrego *et al.* 2004) mostraron un enriquecimiento de este elemento y una disminución hacia la costa continental (Machado *et al.* 2005). Debido a su poca participación en reacciones diagenéticas, se utiliza como trazador de suelos y sedimentos a partir de las rocas originales (Munrad 1978).

El noroeste de la Península Ibérica se caracteriza por varias marcas geológicas tales como el Complejo del Galiñeiro (Montero *et al.* 1998) y la banda Malpica-Tuy (Gil-Ibarguchi y Ortega 1985). Ambos se hallan enriquecidos con bastnasita, parisita, xenotima, thalenita e itrialita. La ría de Vigo cruza estas estructuras geológicas y es un sistema ideal para estudiar ambos: por un lado el intemperismo de los márgenes y por otro el transporte de partículas hacia la costa continental. Estos procesos pueden ser evaluados a través del análisis del Y en sedimentos, el cual es muy abundante en minerales localizados en ambas estructuras. Los objetivos de este estudio fueron caracterizar la distribución espacial y determinar los valores de fondo de Y, y evaluar los posibles enriquecimientos de este metal en los sedimentos superficiales de la ría de Vigo.

## Materiales y métodos

Se recolectaron 50 muestras de sedimento superficial en la ría de Vigo en mayo de 2005 utilizando una draga Van Veen. Se separó la capa superior del sedimento con una espátula de plástico, introducida dentro de botellas de LDPE (polietileno de baja densidad) y se guardó a 4°C hasta su análisis. Todo el material utilizado para manejar el sedimento fue previamente lavado con ácido nítrico (10%) hasta 24 h y enjuagado con agua Milli-Q (18.2 MΩ). Cada muestra fue secada en el horno a 40°C y guardada en viales LDPE. Cada muestra fue tamizada a través de una malla de 2 mm, y luego molida y homogeneizada con un mortero de ágata.

Los sedimentos (100 mg aproximadamente) fueron mineralizados completamente con 6 cm<sup>3</sup> de HF (40%) y 1 cm<sup>3</sup> de Aqua Regia (HCl-36%:HNO<sub>3</sub>-60%; 3:1) en bombas de teflón cerradas y sometidas a 100°C durante 1 h (Rantala y Loring 1975). El contenido de las bombas se pasó a un matraz volumétrico de 100 cm<sup>3</sup> conteniendo 5.6 g de ácido bórico y aforado con agua Milli-Q (18.2 MΩ).

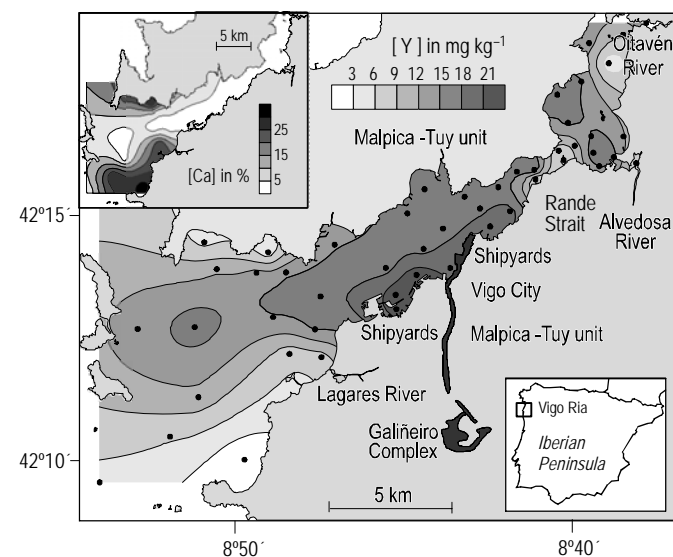
Se analizó el calcio con un espectrofotómetro de absorción atómica (Perkin Elmer AA100) con una flama de óxido nitroso y acetileno. Se determinaron los contenidos con el método de las adiciones estándares. Para medir el Sc e Y se mineralizaron sedimentos (100 mg aproximadamente) utilizando HF-HNO<sub>3</sub>-HCl en las proporciones antes indicadas, el residuo obtenido se evaporó casi a sequedad en viales de teflón (DigiPrep

procedures and reagents, and included within each batch of 20 samples. The analytical isotopes  $^{45}\text{Sc}$  and  $^{89}\text{Y}$  were quantified using a quadrupole ICP-MS (Thermo Elemental, X-Series) equipped with a Peltier impact bead spray chamber and a concentric Meinhard nebulizer. The experimental parameters were: 1400 W forward power, peak jumping mode, 150 sweeps per replicate, 10 ms dwell time, and 30 ns dead time. Polyatomic and isobaric interferences were minimized by setting the ratios  $^{137}\text{Ba}^{++}/^{137}\text{Ba}$  and  $^{140}\text{Ce}^{16}\text{O}/^{140}\text{Ce}$  to 0.010 under routine operation conditions. Quality control solutions were run every 10 samples. Coefficients of variation for metal counts ( $n = 5$ ) were lower than 2%. A seven-point calibration curve with a range of 1 to 100  $\mu\text{g L}^{-1}$  was used to quantify Sc and Y contents. Procedural blanks always accounted for less than 1% of Ca, Sc, and Y concentrations in the samples. The Ca, Sc, and Y concentration measurements were validated through repeated analysis of the certified reference materials MAG-1 (marine mud from the US Geological Survey). The levels obtained for Ca ( $10.9 \pm 1.4 \text{ g kg}^{-1}$  measured and  $9.8 \pm 0.7$  certified), Sc ( $16 \pm 1 \text{ mg kg}^{-1}$  measured and  $17 \pm 3 \text{ mg kg}^{-1}$  certified), and Y ( $25 \pm 1 \text{ mg kg}^{-1}$  measured and  $28 \pm 3 \text{ mg kg}^{-1}$  certified) in the reference material were consistently within the ranges of certified values for precision and accuracy.

## Results and discussion

### Yttrium values and distribution

Yttrium in surface sediments from the Vigo Ria ranged from 0.3 to 23  $\text{mg kg}^{-1}$  (fig. 1), with an average concentration of  $13.4 \pm 5.4 \text{ mg kg}^{-1}$ . Although the values are within the



**Figure 1.** Sampling points and contour plots of yttrium and calcium concentrations, in surface sediments (top 1cm) of the Vigo Ria.

**Figura 1.** Puntos de muestreo y distribución de las concentraciones de itrio y de calcio en los sedimentos superficiales (1cm) de la Ría de Vigo.

HotBlock, SCP Science), se volvió a disolver con 1  $\text{cm}^3$  de  $\text{HNO}_3$  bidestilado y 5  $\text{cm}^3$  de agua Milli-Q, se calentó por 20 min a  $75^\circ\text{C}$  y se diluyó a 50  $\text{cm}^3$  con agua Milli-Q (Caetano *et al.* 2007). Se prepararon dos blancos usando tanto los procedimientos analíticos como los reactivos y se incluyeron en cada grupo de 20 muestras.

Se cuantificaron los isótopos analíticos  $^{45}\text{Sc}$  e  $^{89}\text{Y}$  utilizando un ICP-MS cuadrupolo (Termo Elemental, X-Series), equipado con una cámara de aerosol de impacto Peltier, y un nebulizador Meinhard. Los parámetros experimentales fueron: 1400 W; en modo pico de salto; 150 iteraciones por réplica, tiempo de permanencia: 10 ms; tiempo final 30 ns. Las interferencias poliatómicas e isobáricas se minimizaron con el asentamiento de la relación  $^{137}\text{Ba}^{++}/^{137}\text{Ba}$  y  $^{140}\text{Ce}^{16}\text{O}/^{140}\text{Ce}$  a 0.010 en condiciones de operación rutinaria. El control de calidad de la soluciones fue corrido cada 10 muestras. Los coeficientes de variación de los metales ( $n = 5$ ) fueron menores de 2%. Se realizó una curva de calibración de siete puntos con un rango de 1 a 100  $\mu\text{g L}^{-1}$  para cuantificar Sc e Y. Los blancos siempre tuvieron un valor menor del 1% para Ca, Sc e Y en las muestras. Las mediciones de Ca, Sc e Y fueron validadas con análisis repetidos de materiales de referencia certificados MAG-1 (fango marino del Censo Geológico de los EUA). Los contenidos obtenidos para Ca ( $10.9 \pm 1.4 \text{ g kg}^{-1}$  medido y  $9.8 \pm 0.7$  certificado), Sc ( $16 \pm 1 \text{ mg kg}^{-1}$  medido y  $17 \pm 3 \text{ mg kg}^{-1}$  certificado) e Y ( $25 \pm 1 \text{ mg kg}^{-1}$  medido y  $28 \pm 3 \text{ mg kg}^{-1}$  certificado) en el material de referencia fueron consistentes con los rangos de precisión y exactitud certificados.

## Resultados y discusión

### Valores de Y y su distribución

El rango de Y en sedimentos superficiales de la ría de Vigo está entre 0.3 y 23  $\text{mg kg}^{-1}$  (fig. 1), con una concentración media de  $13.4 \pm 5.4 \text{ mg kg}^{-1}$ . Aunque su concentración está dentro del intervalo de otros estuarios (Kramer *et al.* 2002) y zonas costeras (Machado *et al.* 2005), se encontraron valores más bajos en los sedimentos de la ría. En resumen, el promedio de Y es más bajo (tabla 1) en relación con los valores de referencia de la corteza terrestre.

La distribución de Y en sedimentos superficiales de la ría de Vigo es heterogénea. Se encontraron las concentraciones más altas (isolinia de los 18  $\text{mg kg}^{-1}$ , fig. 1) en el margen sur de la zona media de la ría. En este litoral hay una falla descrita por Floor (1966) la cual contiene fluidos magmáticos ricos en Y (tabla 1). Este rasgo geológico está compuesto de rocas ígneas y metamórficas con granito-gneiss no diferenciados; incluye el complejo del Galiñeiro y la banda Malpica-Tuy (Floor 1966, Gil-Ibarguchi y Ortega 1985). La erosión de este margen ocurrió durante la construcción de la ciudad de Vigo (300,000 habitantes registrados) y su puerto. Se observó una dilución de Y en la cuenca de la ría hacia el mar. Esta variación fue similar a la encontrada en otros sistemas costeros

**Table 1.** Yttrium concentrations in the Earth's crust, in the Vigo environment, and in sediments from some World systems.**Tabla 1.** Concentraciones de itrio en la corteza terrestre, en el ambiente de Vigo, y en los sedimentos de algunos sistemas de la Tierra.

Area	[Y] in mg kg <sup>-1</sup>	Origin	Reference
Earth's crust	21	Upper continental crust	Rudnick and Gao (2003)
Earth's crust	33	Bulk continental crust	Taylor (1964)
Galiñeiro Complex (Vigo)	2,900–8,500	Primary monazite	Montero <i>et al.</i> (1998)
	60,300–62,800	Secondary monazite	
	338,600–354,300	Xenotime	
	8,450	Rocks	
Vigo Ria (NW Spain)	0.3–23.1 (14.5 ± 3.5)	Surface sediment	This study
Schwarsach Valley (Germany)	(30 ± 3)	Stream sediments	Murad (1978)
Mulde River (Germany)	7–39	Geogenic sediment	Schulze <i>et al.</i> (1997)
Po River estuary (Italy)	15–25	Pristine sediment	Kramer <i>et al.</i> (2002)
Tinto and Odiel River estuary (SW Spain)	2–37	Surface sediment	Borrego <i>et al.</i> (2004)
Continental shelf (SW Spain)	17–26	Surface sediment	Machado <i>et al.</i> (2005)
El Kabir River (Lebanon)	24–39	Sediment exposed to weathering	Thomas <i>et al.</i> (2005)
Elgygytgyn Lake (Russia)	25–75	Core sediments	Minyuk <i>et al.</i> (2007)

concentration ranges reported for other estuaries (Kramer *et al.* 2002) and coastal zones (Machado *et al.* 2005), lower levels were found in the Vigo Ria sediments (table 1). In addition, the average Y concentration is lower when compared with the reference content for the Earth's crust.

The distribution of Y was heterogeneous in the Vigo Ria surface sediments. The highest concentrations (18 mg kg<sup>-1</sup> iso-line in fig. 1) were found along the southern margin of the middle ria. Floor (1966) described a fault found in this area that contains magmatic fluids rich in Y (table 1). This geological feature, which includes the Galiñeiro Complex and the Malpica-Tuy Band, is composed of undifferentiated granite-gneiss, igneous, and metamorphic rocks (Floor 1966, Gil-Ibarguchi and Ortega 1985). The erosion of this margin is derived from anthropogenic activities as a result of the construction of the city of Vigo (300,000 registered inhabitants) and its harbour. A dilution of Y was observed in the Vigo Ria basin towards the sea. This variation is similar to that found in other coastal systems (Machado *et al.* 2005, Caccia and Millero 2007). In the ria mouth the Y level decreased to 0.3 mg kg<sup>-1</sup>, which is lower than the minimum concentrations measured in the oceanic boundary of estuaries with sediments of different origin (table 1). The decrease in Y towards the sea contrasts with the increase in Ca (fig. 1) in the outer part of the Vigo Ria where the oceanic influence prevails. These results suggest that Y is not included in the formation of calcium carbonates (shell debris), which dilutes the Y content in sediments.

#### Background values and normalized enrichment factors

The main sources of Y in the Vigo Ria sediments are the gneisses and granitic rocks of the Malpica-Tuy Band and the

(Machado *et al.* 2005, Caccia y Millero 2007). En la boca de la ría el nivel de Y disminuyó hasta 0.3 mg kg<sup>-1</sup>, el cual es más bajo que las concentraciones mínimas medidas en el límite de estuarios con sedimentos de orígenes diferentes (tabla 1). La disminución de Y hacia el mar contrasta con el incremento de Ca (fig. 1) en la parte externa de la ría de Vigo, donde la influencia oceánica prevalece. Estos resultados sugieren que el Y no está incluido en la formación de carbonatos de calcio (contenidos de conchas), la cual diluye el contenido de Y en los sedimentos.

#### Valores de fondo y factores de enriquecimiento normalizado

Las fuentes principales de Y en los sedimentos de la ría son gneises y rocas graníticas de la banda Malpica-Tuy y el complejo del Galiñeiro, donde la variedad de minerales accesorios (tales como monacita, xenotima e itrialita) enriquecidos con este elemento son previamente detectados (Montero *et al.* 1998). Con el fin de determinar si la heterogeneidad de Y entre los dos márgenes de la ría es debido al origen mineralógico, se normalizaron las concentraciones con los contenidos de Sc. Se utilizó este elemento debido a la buena correlación entre Y y Sc ( $r^2 = 0.83$ ,  $P < 0.001$ ). Los valores de fondo (VF) de Y fueron estimados basados en Hanson (1993) y Zhang (1995), usando la siguiente ecuación:

$$[Y]_{VF} = a [Sc] + b \quad (1)$$

donde  $[Y]_{VF}$  es la concentración de Y normalizada en mg kg<sup>-1</sup>,  $[Sc]$  es la concentración de Sc en mg kg<sup>-1</sup> en el mismo punto de muestreo, y  $a$  y  $b$  son las constantes que se obtuvieron de la relación Y-Sc (fig. 2). Aplicando estas constantes las

Galiñeiro Complex, where a variety of accessory minerals (such as monazite, xenotime, and yttrialite) enriched in this element have been reported (Montero *et al.* 1998). In order to evaluate whether the heterogeneity in Y concentrations between both margins of the ria is mainly due to mineralogical sources, the concentrations were normalized to Sc levels. We used Sc because a strong correlation was found between the levels of both elements ( $r^2 = 0.83$ ,  $P < 0.001$ ). The background values (BV) of Y may be estimated according to Hanson (1993) and Zhang (1995), using the following equation:

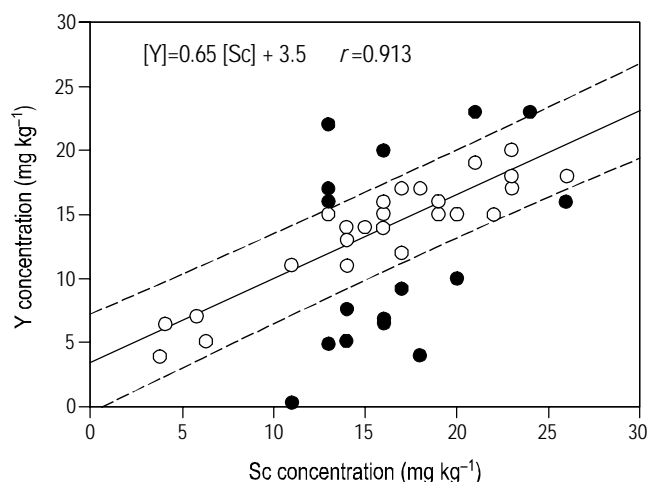
$$[Y]_{BV} = a [Sc] + b \quad (1)$$

where  $[Y]_{BV}$  is the normalized Y concentration (in  $\text{mg kg}^{-1}$ ),  $[Sc]$  is the Sc concentration (in  $\text{mg kg}^{-1}$ ) at the same sampling station, and  $a$  and  $b$  are the constants obtained from the Y-Sc relationship (fig. 2). By applying these constants, Y concentrations in the Vigo Ria can be calculated using the equation:

$$[Y]_{BV} = 0.65 [Sc] + 3.5 \quad r = 0.913 \quad (2)$$

On applying equation (2) to the estimated Sc concentrations, the background value of Y in the Vigo Ria was  $14.6 \pm 2.6 \text{ mg kg}^{-1}$ . This value is similar to the data obtained for sediments, indicating that changes in the particle-water equilibrium were minor, as reported by Borrego *et al.* (2004) for estuaries in SW Spain. In those systems, low pH induces salt precipitation that prevents particles from adsorbing Y (Elbaz-Poulichet and Dupuy 1999).

Yttrium may also have anthropogenic sources, such as acid mine drainage and fertilizer industry waste (Jensen and Jorgensen 1984). To elucidate this possibility in the Vigo Ria



**Figure 2.** Linear regression of yttrium concentrations vs. scandium in the surface sediments of the Vigo Ria. Dashed lines represent 95% of prediction intervals, so, black points were not considered.

**Figura 2.** Regresión lineal de itrio frente a escandio en los sedimentos superficiales de la Ría de Vigo. Las líneas punteadas representan el 95% del intervalo de predicción. Los círculos negros no fueron incluidos para calcular la ecuación.

concentraciones de Y en la ría de Vigo pueden calcularse mediante la ecuación 2.

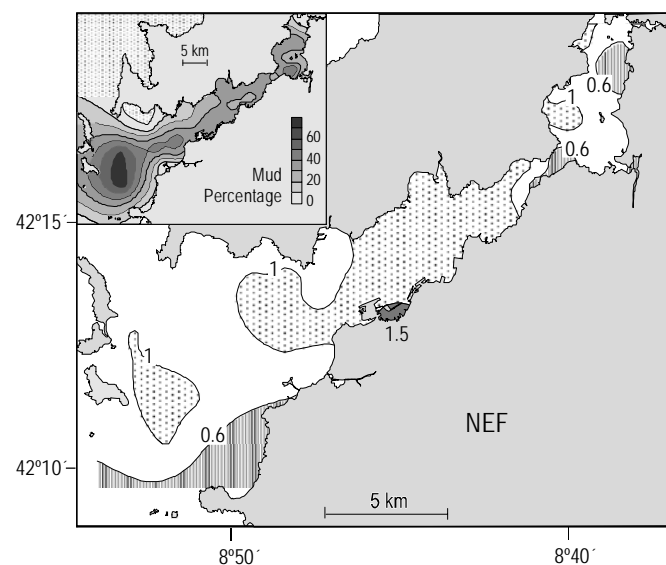
$$[Y]_{VF} = 0.65 [Sc] + 3.5 \quad r = 0.913 \quad (2)$$

Aplicando la ecuación (2) para calcular las concentraciones de Sc, el valor de fondo de Y en la ría de Vigo es  $14.6 \pm 2.6 \text{ mg kg}^{-1}$ . Este valor fue similar a los datos obtenidos en sedimentos, lo que indica que el cambio en el equilibrio partícula-agua fue menor, como lo reportó Borrego *et al.* (2004) en estuarios del SW España. En esos sistemas el pH bajo induce la precipitación salina que evita que las partículas adsorban el Y (Elbaz-Poulichet y Dupuy 1999).

El Y puede tener otras fuentes antropogénicas como son el drenaje de la mina y los desperdicios de la industria de los fertilizantes (Jensen y Jorgensen 1984). Para elucidar esta posibilidad en los sedimentos de la ría de Vigo se calcularon los factores de enriquecimiento normalizado (FEN) definido como las veces que el valor natural o la concentración de referencia es excedida (Tanner *et al.* 2000):

$$Y_{FEN} = [Y]_m / [Y]_{VF} \quad (3)$$

donde  $[Y]_m$  es la concentración de Y en una muestra de sedimento y  $[Y]_{VF}$  el valor de fondo de Y obtenido de la ecuación (2). En general, los FEN son cercanos a 1 (fig. 3) indicando un sistema no enriquecido (Hakanson 1980). Así, la zona de máxi-



**Figure 3.** Normalized enrichment factor isolines of yttrium in surface sediments of the Vigo Ria. The isoline value of 1 corresponds to a measured natural level like that estimated from the background value equation. The fine sediment (mud,  $< 63 \mu\text{m}$ ) percentage is shown in the upper left corner.

**Figura 3.** Isolíneas del factor de enriquecimiento normalizado de itrio en los sedimentos superficiales de la Ría de Vigo. El valor 1 de la isolinia corresponde a un nivel natural medido y que es muy similar al calculado con la ecuación de los valores de fondo. En el lado superior izquierdo se muestra el porcentaje de sedimento fino (lodo,  $< 63 \mu\text{m}$ ).

sediments, we calculated the normalized enrichment factors (NEF) defined as the times when the natural or reference concentration is exceeded (Tanner *et al.* 2000):

$$Y_{NEF} = [Y]_m / [Y]_{BV} \quad (3)$$

where  $[Y]_m$  is the Y concentration in a sediment sample and  $[Y]_{BV}$  the Y background value obtained from equation (2). In general, NEF is close to one (fig. 3), indicating a non-enriched system (Hakanson 1980). Thus, the maximum Y concentration zone of the middle ria has a lithogenic source. Nevertheless, the highest Y concentration (23 mg kg<sup>-1</sup>, fig. 1) and enrichment (1.5, fig. 3) were measured close to the Vigo Ria where the shipyards are located. Contamination of the sediment along the Vigo Ria margin has already been reported (Canário *et al.* 2007), and a possible anthropogenic influence could be associated with the iron and steel used in the shipyard activities. In the inner or estuarine part of Vigo Ria (Prego and Fraga 1992, Evans *et al.* 2003), as far as Rande Strait (4–9 mg kg<sup>-1</sup>, fig. 1), the average NEF of Y is  $0.79 \pm 0.29$ , as observed at the ria mouth; this must be a result of a poor source of Y in the sediments.

In addition to the Ca dilution, although its contents were low in the inner ria sediments (<3%, fig. 1), its concentrations are greater than those of Y (mg kg<sup>-1</sup>). The impoverishment may be due to the input of migmatites, anatexites, and two-mica granites from the ria margins (Nombela *et al.* 1995, Evans *et al.* 2003) with naturally low Y contents. The high sedimentation rates (Álvarez-Iglesias *et al.* 2007) registered in this part of the ria may have also contributed to the lower values found.

Several studies have been published on the Iberian Peninsula regarding trace elements from the *Prestige* fuel-oil spill (Prego *et al.* 2006a), the bioavailability of elements (Martín-Díaz *et al.* 2006, Prego *et al.* 2006b), and the bioaccumulation of contaminants in the shore environment (Laffon *et al.* 2006, Soriano-Sánchez *et al.* 2006, González-Quijano *et al.* 2006), as well as element enrichment and sediment origin using lithogenic trace elements such as Al (Rubio *et al.* 2000) or Fe (Cobelo-García and Prego 2004, Marmolejo-Rodríguez *et al.* 2007) in the Galician rias. The results of the present study at Vigo Ria indicate that, as reported by Prokisch *et al.* (2000), Y can also be used as a normalizer because it has been shown to be a good lithogenic tracer element.

In summary, the presence of minerals and rocks rich in Y is the key to understanding the distribution of this element in the Vigo Ria. Yttrium concentrations decreased from the middle of the ria to the ocean, diluted by calcium carbonate. The concentration also decreased towards the river at the ria head, since in addition to the carbonate dilution, it is also diluted by particles derived from local lithologies. Yttrium, therefore, may be considered a good tracer of lithogenic contributions from the Malpica-Tuy Band into the western Galician rias.

ma concentración de Y en la mitad de la ría tiene un origen litogénico. Sin embargo, cerca del litoral donde se ubican los muelles de barcos de la ría de Vigo, la concentración (23 mg kg<sup>-1</sup>, fig. 1) y el enriquecimiento (1.5, fig. 3) de Y tuvieron los valores más elevados.

Se detectó en el margen de la ría contaminación del sedimento (Canario *et al.* 2007); por lo tanto una posible influencia antropogénica podría estar asociada con el hierro y acero utilizado en las actividades de los embarcaderos. En la zona interna o la parte estuarina de la ría (Prego y Fraga 1992, Evans *et al.* 2003), y hasta el Estrecho de Rande (4–9 mg kg<sup>-1</sup>, fig. 1), el promedio del FEN de Y es  $0.79 \pm 0.29$ , como se observó en la boca de esta ría, lo que debió ser resultado de la poca fuente de Y en los sedimentos.

Adicionalmente a la dilución por Ca, aunque sus contenidos son bajos en los sedimentos de la parte interna de la ría (<3%, fig. 1), sus concentraciones son mayores en comparación con las de Y (mg kg<sup>-1</sup>). El empobrecimiento puede ser también debido a la entrada de migmatitas, anatemitas y granitos de dos micas de los márgenes de la ría (Nombela *et al.* 1995, Evans *et al.* 2003), con bajos contenidos naturales de Y y a las altas tasas de sedimentación (Álvarez-Iglesias *et al.* 2007) registradas en esta parte de la ría.

Existen varios estudios en la Península Ibérica sobre elementos traza del derrame del petrolero *Prestige* (Prego *et al.* 2006a), la biodisponibilidad de elementos (Martín-Díaz *et al.* 2006, Prego *et al.* 2006b), y la bioacumulación de contaminantes en el ambiente costero (Laffon *et al.* 2006, Soriano-Sánchez *et al.* 2006, González-Quijano *et al.* 2006), así como sobre el enriquecimiento de elementos y el origen sedimentario usando elementos traza litogénicos tales como el Al (Rubio *et al.* 2000) o el Fe (Cobelo-García y Prego 2004, Marmolejo-Rodríguez *et al.* 2007) en las rías de Galicia. Los resultados del presente estudio en la Ría de Vigo indican que, así como lo menciona Prokisch *et al.* (2000), el Y también puede ser utilizado como un elemento normalizador ya que ha demostrado ser un buen trazador litogénico.

En conclusión, la presencia de los minerales y de las rocas ricos en Y es la clave para entender la distribución de este metal en la ría. Su concentración disminuye desde la parte media de la ría hacia el océano, diluida por carbonato de calcio. La concentración también decrece hacia el río en la cabecera de la ría, la cual además de la dilución por carbonatos, influyen las partículas derivadas por la litología local. Por lo tanto, el Y puede ser considerado un buen trazador litogénico, desde la banda Malpica-Tuy, hasta las rías gallegas.

### Agradecimientos

Los autores agradecen a la tripulación del B/O *Mytilus* su asistencia durante el crucero, así como la asistencia técnica de P Ferro y R Cesário. Este trabajo es una contribución al programa LOICZ-España en coordinación con el proyecto "Balance biogeoquímicos y modelado de flujos de metales en

## Acknowledgements

The authors thank the crew of the R/V *Mytilus* for their assistance during the cruise, and P Ferro and R Cesário for their technical assistance. This study was conducted as part of the LOICZ-Spain program in coordination with the project “Biogeochemical budget and modelling of metal fluxes in a Galician ria (METRIA)”, financed by CICYT (ref: REN2003-04106-C03). The first author thanks COFAA-COTEPABE-IPN (Mexico) for financial support during her stay at IIM-CSIC (Spain).

## References

- Álvarez-Iglesias P, Quintana B, Rubio B, Pérez-Arlucea M. 2007. Sedimentation rates and trace metal input history in intertidal sediments from San Simón Bay (Ria de Vigo, NW Spain) derived from  $^{210}\text{Pb}$  and  $^{137}\text{Cs}$  chronology. *J. Environ. Rad.* 98: 229–250.
- Borrego J, López-González N, Carro B, Lozano-Soria O. 2004. Origin of anomalies in light and middle REE in sediments of an estuary affected by phosphogypsum wastes (south-western Spain). *Mar. Pollut. Bull.* 49: 1045–1053.
- Caccia VG, Millero FJ. 2007. Distribution of yttrium and rare earths in Florida Bay sediments. *Mar. Chem.* 104: 171–185.
- Caetano M, Fonseca N, Cesário R, Vale C. 2007. Mobility of Pb in salt marshes recorded by total content and stable isotopic signature. *Sci. Total Environ.* 380: 84–92.
- Canário J, Prego R, Vale C. 2007. Distribution of mercury and monomethylmercury in sediments of Vigo Ria, NW Iberian Peninsula. *Water, Air, Soil Pollut.* 182: 21–29.
- Cobelo-García A, Prego R. 2004. Heavy metal sedimentary record in a Galician Ria (NW Spain): Background values and recent contamination. *Mar. Pollut. Bull.* 46: 1253–1262.
- Elbaz-Poulichet F, Dupuy C. 1999. Behaviour of rare earth elements at the freshwater-seawater interface of two acid mine rivers: The Tinto and Odiel (Andalucía, Spain). *Appl. Geochem.* 14: 1063–1072.
- Evans G, Howard RJ, Nombela MA. 2003. Metals in the sediments of Ensenada de San Simón (inner Ria de Vigo), Galicia, NW Spain. *Appl. Geochem.* 18: 983–996.
- Floor P. 1966. Petrology of an aegirine-riebeckite gneiss-bearing part of the Hesperian massif: The Galiñeiro and surrounding areas, Vigo, Spain. *Leidse Geol. Mededelingen* 36: 1–204.
- Gil-Ibarguchi JI, Ortega GE. 1985. Petrology, structure and geotectonic implications of glaucophane-bearing eclogites and related rocks from the Malpica-Tuy (MT) Unit, Galicia, northwest Spain. *Chem. Geol.* 50: 145–162.
- González-Quijano A, García A, Fumega J, Gonzalez JJ. 2006. Temporal variation of PCB concentrations in mussel tissue in two areas of Santander Bay (Spain). *Cienc. Mar.* 32: 465–469.
- Hakanson L. 1980. An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach. *Water Res.* 14: 975–1001.
- Handbook of Chemistry and Physics. 1982–1983. 63rd ed. A ready reference book of chemical and physical data. CRC Press, Florida. B-47.
- Hanson PJ, Evans DW, Colby DR, Zdanowicz VS. 1993. Assessment of elemental contamination in estuarine and coastal environments based on geochemical and statistical modelling of sediments. *Mar. Environ. Res.* 36: 237–266.
- Jensen A, Jorgensen SE. 1984. Analytical chemistry applied to metal ions in the environment. In: Sigel H. (ed), *Metal Ions in Biological Systems*. Vol. 18. Marcel Dekker, New York, pp. 8–11.
- una ría Gallega (METRIA)” financiado por CICYT (ref. REN2003-04106-C03). La primera autora agradece a la COFAA-EDI-COTEPABE-IPN (México) el apoyo financiero para realizar una estancia de investigación en el IIM-CSIC (España).
- 
- Kramer KJM, de Haan Henk EPM, van het Groenewoud WD, Kramer GN, Muntau H, Quevauviller P. 2002. Certified reference materials for the quality control of rare earth element determinations in the environment. *Trends Anal. Chem.* 21: 762–773.
- Laffon B, Aldao I, Pérez-Cadahía B, Pásaro E, Méndez J. 2006. First step in the evaluation of the effects of *Prestige* oil on the shore environment: Availability, bioaccumulation and DNA damage. *Cienc. Mar.* 32: 389–399.
- Lawrence MG, Greig A, Collerson KD, Kamber BS. 2006. Rare earth element and yttrium variability in southeast Queensland waterways. *Aquat. Geochem.* 12: 39–72.
- Machado A, Rocha F, Araújo MF, Vitali F, Gomes C, Dias JA. 2005. Geochemical characterization of surficial sediments from the southwestern Iberian continental shelf. *Cienc. Mar.* 31: 161–177.
- Marmolejo-Rodríguez AJ, Cobelo-García A, Prego R. 2007. Background values, distribution and contamination of metals in the sediments of the Pontevedra Ria (NW Spain). *Soil Sed. Contam.* 16: 557–568.
- Martin-Díaz ML, Riba I, Casado-Martínez MC, DelValls A. 2006. Bioavailability of metals in sediments from Spanish estuaries using *Carcinus maenas*. *Cienc. Mar.* 32: 412–420.
- Minyuk PS, Brigham-Grette J, Melles M, Borkhodoev VY, Glushkova OY. 2007. Inorganic geochemistry of El’gygytyn Lake sediments (northeastern Russia) as an indicator of paleoclimatic change for the last 250 kyr. *J. Paleolimnol.* 37: 123–133.
- Montero P, Floor P, Corretgé G. 1998. The accumulation of rare-earth and high field strength elements in peralkaline granitic rocks: The Galiñeiro orthogneiss complex, northwestern Spain. *The Canadian Mineralogist. J. Mineral. Assoc. Canada* 35: 683–700.
- Murad E. 1978. Yttrium and zirconium as geochemical guide elements in soil and stream sediment sequences. *Eur. J. Soil Sci.* 29: 219–223.
- Nombela MA, Vilas F, Evans G. 1995. Sedimentation in the mesotidal Rias Bajas of Galicia (north-western Spain): Ensenada de San Simón, inner Ria de Vigo. *Spec. Publ. Int. Assoc. Sedimentol.* 24: 133–149.
- Pardillo F, Soriano V. 1929. Hallazgo de la monacita en las arenas de la ría de Vigo. *Asociación Española para el Progreso de las Ciencias, Duodécimo Congreso (Barcelona)*. Tomo VI, Secc. IV, Ciencias Naturales, pp. 141–145.
- Prego R, Fraga F. 1992. A simple model to calculate the residual flows in a Spanish ria. *Hydrographic consequences in the ria of Vigo. Estuar. Coast. Shelf Sci.* 34: 603–615.
- Prego R, Cobelo-García A, Marmolejo-Rodríguez J, Santos-Echeandía J. 2006a. Trace elements in the *Prestige* fuel-oil spill: Levels and influence on Laxe Ria sediments (NW Iberian Peninsula). *Cienc. Mar.* 32: 179–186.
- Prego R, Otxotorena U, Cobelo-García A. 2006b. Presence of Cr, Cu, Fe and Pb in sediments underlying mussel-culture rafts (Arosa and Vigo rias, NW Spain). Are they metal-contaminated areas? *Cienc. Mar.* 32: 339–349.
- Prokisch J, Kovács B, Palencsár AJ, Szegvári I, Gyóri Z. 2000. Yttrium normalisation: A new tool for detection of chromium contamination in soil samples. *Environ. Geochem. Health* 22: 317–323.

- Rantala R, Loring D. 1975. Multi-element analysis of silicate rocks and marine sediments by atomic absorption spectrophotometry. *Atomic Absorption Newslett.* 14: 117–120.
- Rubio B, Nombela A, Vilas F. 2000. Geochemistry of major and trace elements in sediments of the Ria de Vigo (NW Spain): An assessment of metal pollution. *Mar. Pollut. Bull.* 40: 968–980.
- Rudnick RL, Gao S. 2003. Composition of the continental crust. In: Holland HD, Turekian KK (eds.), *Treatise on Geochemistry*. Vol. 3. Elsevier, Oxford, pp. 1–64.
- Schulze D, Krüger A, Kupsch H, Segebade C, Gawlik D. 1997. Enrichment and distribution of elements in flood-plain soils of the Bitterfeld industrial area studied by neutron activation analysis. *Sci. Total Environ.* 206: 227–248.
- Soriano-Sánchez JA, Franco-Hernández A, Viñas-Diéguez L, Cambeiro-Cambeiro B, González-Fernández JJ. 2006. Preliminary data on polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in wild mussels from the Cantabrian coast (N Spain) following the *Prestige* oil spill. *Cienc. Mar.* 32: 457–463.
- Tanner PA, Leong LS, Pan SM. 2000. Contamination of heavy metals in marine sediment cores from Vitoria Harbour, Hong Kong. *Mar. Pollut. Bull.* 40: 769–779.
- Taylor S. 1964. Abundance of chemical elements in the continental crust: A new table. *Geochim. Cosmochim. Acta* 28: 1273–1285.
- Thomas RL, Shaban A, Khawlie M, Kawass I, Nsouli B. 2005. Geochemistry of the sediments of the El-Kabir River and Akkar watershed in Syria and Lebanon. *Lakes Reserv.: Res. Manage.* 10: 127–134.
- Zhang J. 1995. Geochemistry of trace metals from Chinese river/estuary systems: An overview. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 41: 631–658.

*Recibido en febrero de 2008;  
aceptado en julio de 2008.*