

# Anomalías en REE como indicador de contaminación por vertidos de fosfoyesos en el estuario de los ríos Tinto y Odiel (SO de España)

REE anomalies as indicator of phosphogypsum wastes pollution in the Tinto and Odiel river estuary (SW Spain)

N. López-González, J. Borrego, B. Carro y O. Lozano-Soria

Departamento de Geología, Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Huelva, 21071, Huelva, España. nieves.lopez@dgeo.uhu.es

## ABSTRACT

In two cores in the Odiel and Tinto river estuary, Sc, Y, Th and Cu concentrations show a significant increase in the intermediate levels, between 10 and 40 cm depth. Vertical evolution patterns for Sc, Y, Cu and heavy rare earth (HREE) are similar, and contrary to those shown by Th, light REE (LREE) and middle REE (MREE). Samples of the intermediate levels of the cores show significant enrichment of REE relative to North American Shale Composite (NASC) and high values in the  $(La/Gd)_{NASC}$  and  $(La/Yb)_{NASC}$  ratios. These anomalies in the fractionation patterns caused by enrichments in LREE and MREE concentrations are related to the presence of high concentrations of Th. They were generated by effluents from fertilizer factories between 1968 and 1998 which used phosphorite as source material.

Key words: Rare Earth Element, Phosphogypsum waste, Acid mine drainage, Odiel and Tinto estuary, Spain.

Geogaceta, 37 (2005), 235-238  
ISSN:0213683X

## Introducción y contexto industrial

El comportamiento de las tierras raras (REE) y su sensibilidad frente a los cambios de pH, condiciones redox y reacciones de adsorción/desorción, permite que puedan ser utilizadas como indicadores de procedencia de aportes, procesos de meteorización o trazadores de cambios en las condiciones ambientales en el agua y los sedimentos de los sistemas acuosos (Sholkovitz, 1992; Åström, 2001). Además, pueden ser una importante herramienta para determinar los efectos que producen las actividades antrópicas sobre los ambientes naturales, especialmente aquellas que originan aportes líquidos o sólidos no naturales y que modifican las características geoquímicas del sedimento.

Las cuencas de drenaje de los ríos Odiel y Tinto atraviesan los materiales de la Faja Pirítica Ibérica, que contiene una de las mayores masas de sulfuros masivos polimetálicos del mundo. La alteración natural de estos sulfuros junto con la actividad minera acaecida en la zona desde hace al menos 4500 años BP (Leblanc *et al.*, 2000), son la causa de la contaminación secular de ambos ríos, cuyas aguas

presentan altas concentraciones de metales pesados y valores de pH inferiores a 3 (Grande *et al.*, 2000). Debido a la importancia de esta actividad minera, a lo largo de los márgenes del estuario de los ríos Tinto y Odiel, se han desarrollado grandes complejos industriales. Desde 1966, se han establecido fundiciones de cobre, fábricas de celulosa, factorías de fertilizantes, así como depósitos de fosfoyesos. Esta intensa actividad industrial origina grandes volúmenes de efluentes que se vierten directamente a las aguas del estuario, contribuyendo a aumentar las cantidades de nutrientes y metales pesados que hacen de este sistema estuarino uno de los más contaminados del Oeste de Europa (Grande *et al.*, 2000; Borrego *et al.*, 2002).

En las fábricas de fertilizantes se obtiene ácido fosfórico a través del tratamiento químico de rocas fosfatadas constituidas, principalmente, por fosforita, que contiene altos niveles de radionúclidos de la serie del uranio. En el tratamiento químico de este material suele formarse un subproducto denominado fosfoyeso, ya que está compuesto, esencialmente, por yeso ( $CaSO_4 - 2H_2O$ ) y cantidades menores de elementos traza,

tierras raras y Flúor (Arocena *et al.*, 1995). En estas fábricas se procesan anualmente unas  $2 \times 10^6$  toneladas de rocas fosfatadas, y se generan sobre las  $3 \times 10^6$  toneladas de fosfoyesos (Bolívar *et al.*, 2000). Las balsas de acumulación de fosfoyesos cubren aproximadamente 12 km<sup>2</sup> de las marismas saladas del estuario del Tinto, generando un importante impacto radiactivo sobre estas marismas (Bolívar *et al.*, 2002).

En este trabajo se ha estudiado el reflejo de la actividad antrópica sobre la alteración de las características geoquímicas de los sedimentos del estuario de los ríos Odiel y Tinto.

## Metodología

Se han utilizado dos testigos de gravedad, TT y OT (Fig. 1), en los que se ha tomado una muestra cada 10 cm para analizar su contenido en Sc, Y, Th, Cu y REE. Las muestras se secaron a 60 °C durante 24 horas y se mantuvieron en una desecadora hasta alcanzar peso constante. Para el análisis químico del sedimento, se pulverizaron las muestras en un mortero de ágata y se tomaron 0,2 g. El proceso de digestión consistió en la adi-

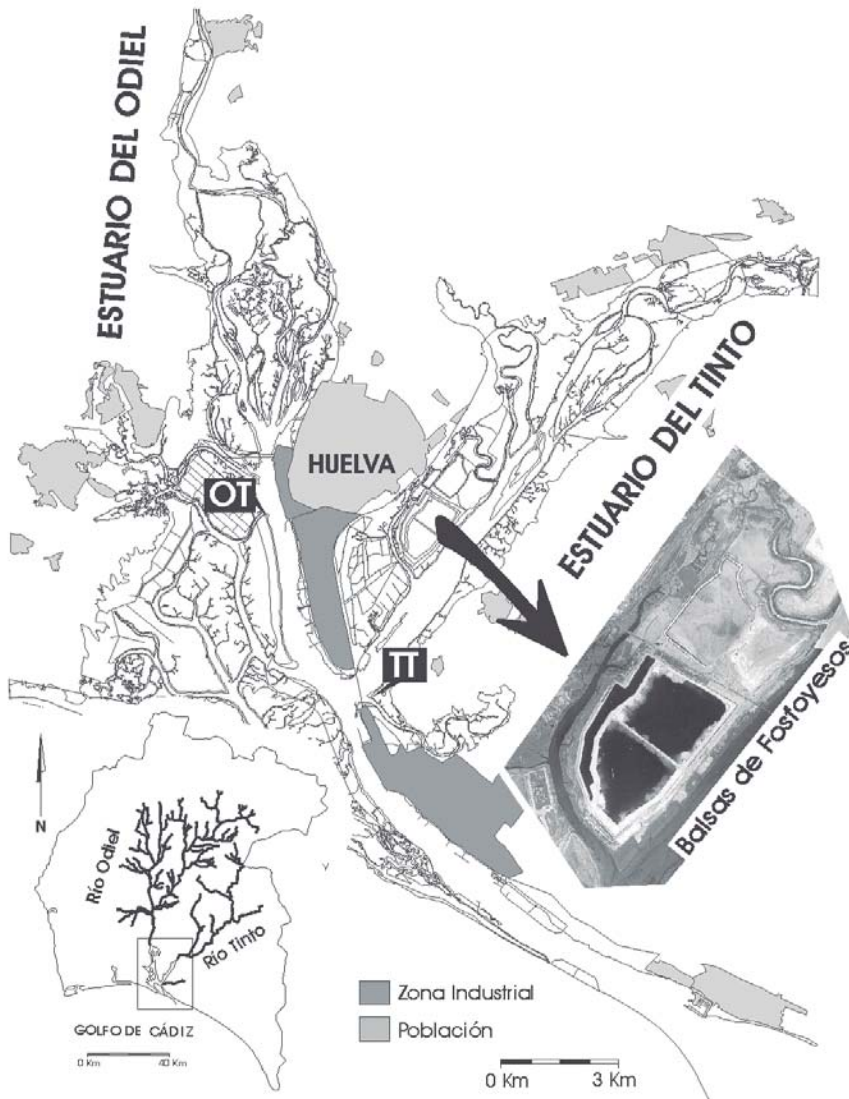


Fig. 1.- Localización de las balsas de fofoyesos en el estuario del Tinto y Odiel y situación de los testigos.

Fig. 1.- Phosphogypsum wates location in Odiel and Tinto estuary and core sites.

ción de 10 ml de HF y 2 ml de HCl en un vaso de teflón durante 24 h en una placa a 150 °C. Posteriormente, la solución se evaporó hasta quedar completamente seca y se extrajo con 3 ml de HNO<sub>3</sub> al 1%, este proceso se repitió y se volvió a extraer con 3 ml de HCl. Finalmente, se resuspendió con 100 ml de HNO<sub>3</sub> al 1,5%. La determinación del contenido en REE y elementos traza se realizó mediante un espectrómetro de masas (ICP-MS) de los Servicios Centrales de la Universidad de Huelva. La calibración externa del aparato se realizó mediante un estándar multielemental (Merck VI para ICP-MS) con una concentración inicial de 10 ppm para cada elemento. Para la calibración del aparato se utilizó una solución de 10 ppb de Li<sup>7</sup>, Y<sup>89</sup> y Tl<sup>205</sup>, obteniéndose una desviación estándar RSD < 5%.

**Resultados y discusión**

*Relación entre elementos traza y REE*

La concentración de Sc en el testigo TT (Tabla I) varía entre 6,49 y 11,48 ppm. Los valores más elevados observan en las muestras situadas a 30 y 40 cm (muestras TT-4 y TT-5) con concentraciones de 11,26 y 11,48 ppm, respectivamente. Sin embargo, el valor más bajo se observa en la muestra más profunda (TT-6 a 50 cm) con 6,49 ppm y en la más superficial (TT-1) con 7,99 ppm de concentración. El Y presenta elevadas concentraciones entre los 10 y 40 cm de profundidad (Tabla I), superando las 90 ppm y con la misma tendencia vertical que el Sc (Fig. 2). En el testigo OT, las concentraciones de Sc e Y muestran un patrón vertical muy similar al del core TT, observándose las mayores

concentraciones en las muestras más profundas y el valor más bajo en la muestra de superficie (Tabla I). Los contenidos de Y oscilan entre 120,60 y 162,50 ppm, y los de Sc entre 7,06 ppm, en superficie, y 11,49 ppm en la muestra mas profunda.

Las concentraciones más altas de Th (Tabla I), con valores superiores a 9 ppm, se observan en las muestras intermedias de ambos testigos, entre los 20 y 40 cm para el TT (muestras TT-3 a TT-5) y entre los 10 y 20 cm para el OT (muestras OT-2 y OT-3). Sin embargo, aunque las muestras que presentan altas concentraciones de Th también contienen elevadas concentraciones de Sc e Y, los patrones de evolución vertical no son iguales (Fig. 2). La concentración de Cu en las muestras de ambos testigos varía entre 1677 y 5712 ppm (Tabla I). En el testigo OT, la concentración más elevada se observa en la muestra OT-4 con 4440 ppm, y en el testigo TT en las muestras TT-2 y TT-4, con 5712 y 5197 ppm, respectivamente. En el testigo OT el patrón de evolución vertical de Cu es similar al que muestran el Sc y el Y, y contrario al del Th. Algo similar ocurre en el testigo TT, donde los patrones de evolución vertical de Cu y Th son opuestos, mientras que los de Sc, Y y Cu muestran una mayor similitud (Fig. 2).

La relación contraria entre los patrones verticales de Cu y Th en los testigos, indica que los horizontes de mayor enriquecimiento de Cu se corresponden con niveles de descenso en la concentración de Th. Esto es congruente con la diferente procedencia de ambos elementos, ya que, mientras las elevadas cantidades de Cu se producen por un aumento de los drenajes ácidos de mina (AMD), los incrementos en las concentraciones de Th proceden de aportes asociados a los fosfoyesos, debido a que la mayoría de las rocas fosfatadas de uso comercial contienen pequeñas cantidades de U, Th, Y y REE (Aly y Mohammed, 1999; Krea y Khalaf, 2000).

La concentración de REE en todas las muestras del testigo TT, salvo la más profunda, presenta valores superiores a 200 ppm, destacando la muestra TT-5 con 1038,4 ppm (Tabla I). En el testigo OT la muestra con menor concentración de REE es la superficial con un valor de 175,4 ppm (OT-1), mientras que el resto de las muestras superan las 300 ppm. Si observamos la evolución vertical de las concentraciones absolutas de La y Gd en ambos testigos (Fig. 2), encontramos un patrón de evolución vertical similar al de la concentración de Th en los mismos testigos y contrario al que presenta la con-

Prof. (cm)	Testigo TT						Testigo OT				UCC	NASC
	TT-1	TT-2	TT-3	TT-4	TT-5	TT-6	OT-1	OT-2	OT-3	OT-4		
Sc	7,99	10,00	9,52	11,26	11,48	6,49	7,06	10,37	9,61	11,49	22,00	
Y	32,10	90,60	91,80	120,60	141,20	17,70	24,30	127,30	120,60	162,50	112,00	
Cu	2529	5712	3892	5197	3576	1677	2431	3076	2840	4440	71	
Th	5,50	5,20	11,30	9,10	17,30	3,80	5,50	14,50	14,10	7,90		
La	42,70	58,40	127,90	101,00	198,40	15,00	25,10	184,10	177,00	110,40		32,00
Gd	7,50	9,10	18,60	16,30	29,10	3,90	6,70	24,90	24,30	15,40		5,20
Yb	2,40	4,20	4,20	5,70	6,20	1,30	2,00	5,50	5,10	7,00		3,10
$\Sigma$ REE	200,0	213,8	606,5	431,0	1038,4	78,3	175,4	816,5	802,1	346,9	Changjiang	Huanghe
LREE	179,3	183,5	561,3	383,7	970,0	67,0	157,2	757,3	745,1	296,6	186,6	148,1
HREE	20,7	30,3	45,2	47,3	68,4	11,3	18,2	59,3	57,0	50,3	18,3	15,2
La/Gd	0,9	1,0	1,1	1,0	1,1	0,6	0,6	1,2	1,2	0,7	1,1	1,0
La/Yb	1,7	1,3	3,0	1,7	3,1	1,1	1,2	3,3	3,4	0,9	1,5	1,4

Tabla I.- Concentración de Sc, Y, Cu, Th, La, Gd e Yb (ppm), concentración media de tierras raras totales ( $\Sigma$ REE), LREE, HREE y valores normalizados de las relaciones  $(La/Gd)_{NASC}$  y  $(La/Yb)_{NASC}$  en los testigos estudiados y en otros sedimentos fluviales y estuarinos del mundo (Changjiang y Huanghe en: Yang *et al.*, 2002; Po en: Kramer *et al.*, 2002).

Table I.- Sc, Y, Cu, Th, La, Gd and Yb (ppm) and mean of total rare earth ( $\Sigma$ REE), LREE, HREE concentrations and normalized ratios of  $(La/Gd)_{NASC}$  and  $(La/Yb)_{NASC}$  in study cores and other world rivers and estuarine sediments (Changjiang and Huanghe in: Yang *et al.*, 2002; Po in: Kramer *et al.*, 2002).

centración de Cu. De la misma forma, el patrón vertical de Yb muestra el mismo modelo que el observado para las concentraciones de Sc e Y.

Según esto, se puede decir que el aumento en la concentración de Th en algunos de los horizontes de los dos testigos estudiados, está relacionado con enriquecimientos significativos en las concentraciones de tierras raras ligeras (LREE, representadas por el La) y medias (MREE, representadas por el Gd), respecto de las pesadas (HREE, representadas por el Yb). Esto es congruente con lo observado en minerales fosfatados de origen

biogénico, autigénico o diagenético, en los que se observa un importante enriquecimiento en LREE (Aly y Mohammed, 1999) y MREE (Hannigan y Sholkovitz, 2001).

#### Patrones de fraccionamiento de REE

Las muestras de los testigos OT y TT, muestran importantes enriquecimientos en las concentraciones de REE con respecto al NASC (North American Shale Composite), a excepción de las muestras superficiales de ambos testigos (muestras OT-1 y TT-1) y la muestra más profunda del testigo TT (TT-6), con concentraciones

cercasas al NASC.

En el testigo OT, la muestra superficial (Fig. 3) presenta un ligero enriquecimiento en LREE y MREE respecto de las HREE. Del mismo modo, las relaciones  $(La/Gd)_{NASC}$  y  $(La/Yb)_{NASC}$  de esta muestra, presentan valores similares, con 0,6 y 1,2, respectivamente (Tabla I). Si representamos los datos normalizados de REE respecto al NASC, se observa como las muestras intermedias (OT-2 y OT-3), situadas entre 10 y 20 cm de profundidad, presentan un patrón con un claro enriquecimiento en LREE y MREE con respecto a HREE. Esto es congruen-

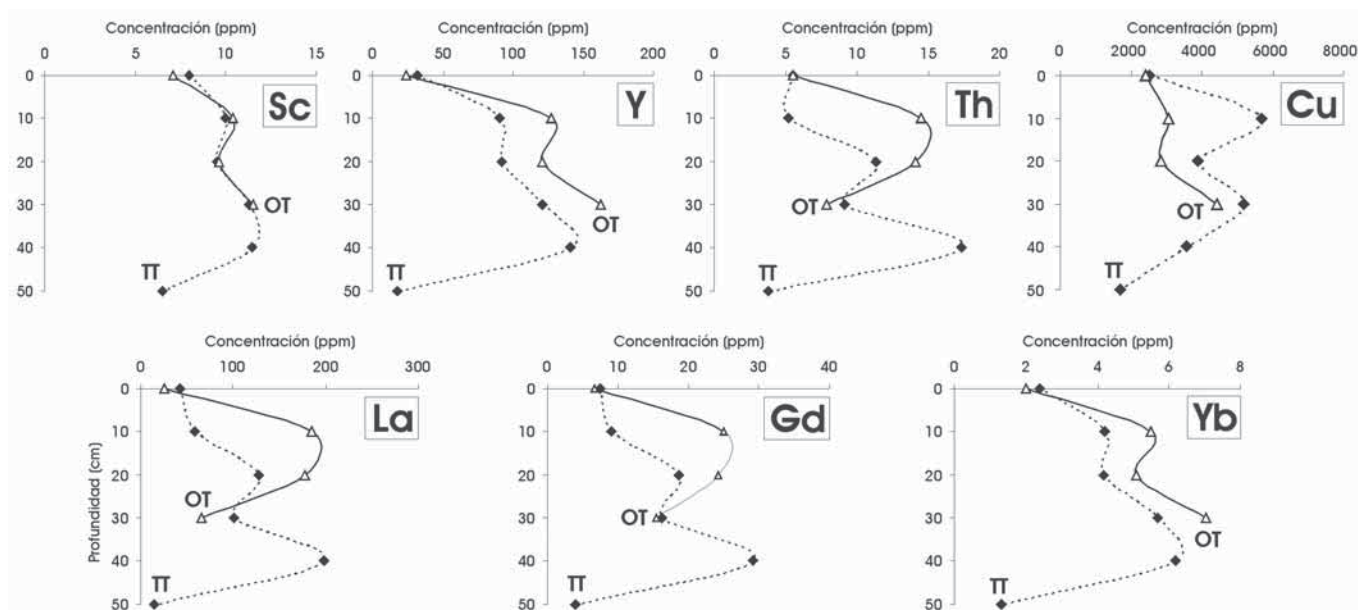


Fig. 2.- Evolución vertical de la concentración de elementos traza y REE en los testigos TT (estuario del Tinto) y OT (estuario del Odiel).

Fig. 2.- Concentration vertical evolution of trace and REE elements in core TT (Tinto estuary) and OT (Odiel estuary).



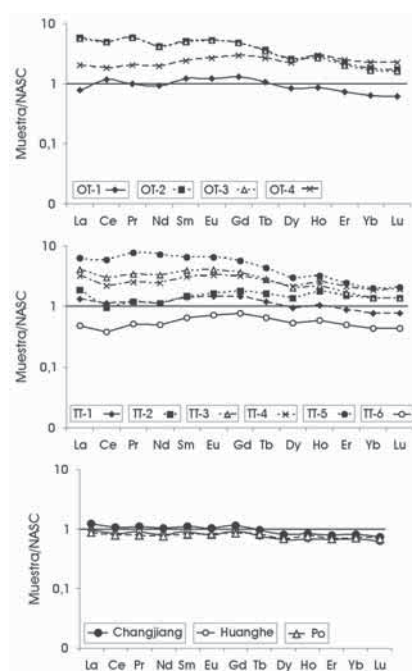


Fig. 3.- Patrones de fraccionamiento de REE normalizadas respecto al NASC en los testigos TT y OT y en otros sedimentos fluviales y estuarinos del mundo.

Fig. 3.- NASC-normalized REE patterns in TT and OT cores and other world river and estuarine sediments.

te con las relaciones  $(La/Gd)_{NASC}$  y  $(La/Yb)_{NASC}$  de dichas muestras, muy superiores a las observadas en la muestra más superficial. Por el contrario, la muestra más profunda de este testigo (OT-4) presenta un patrón convexo subparalelo con un leve empobrecimiento en la concentración de LREE respecto de HREE. En esta muestra el valor de la relación  $(La/Gd)_{NASC}$  es 0,7, similar al observado en la muestra superficial. Por el contrario el valor que presenta  $(La/Yb)_{NASC}$  es 0,9, significativamente inferior al de la muestra más superficial y al de otros sistemas fluviales y estuarinos, donde se alcanzan valores comprendidos entre 1,2 y 1,5 (Tabla I). Todo esto, vuelve a indicar un empobrecimiento relativo de LREE respecto de HREE.

En el testigo TT, la muestra superficial (TT-1) presenta un patrón de fraccionamiento normalizado respecto al NASC (Fig. 3) similar al de la muestra superficial del testigo OT (OT-1). En las muestras intermedias TT-3 y TT-5, se sigue un patrón con un claro enriquecimiento relativo de LREE y MREE respecto de HREE, al igual que ocurría con las muestras intermedias del testigo OT. De la misma forma, las relaciones  $(La/Gd)_{NASC}$  y

$(La/Yb)_{NASC}$  de estas muestras representan anomalías positivas de LREE respecto de las MREE y, sobre todo, de las HREE, alcanzando valores de 1,1 y 3, respectivamente (Tabla I). Las muestras TT-2 y TT-6, presentan un patrón normalizado respecto al NASC similar al de la muestra OT-4, con un ligero enriquecimiento de la concentración de HREE respecto a la de LREE.

La considerable influencia de los vertidos asociados a los fosfoyesos en las muestras intermedias de ambos testigos, queda reflejada en las anomalías positivas de las concentraciones de LREE y MREE. Estas anomalías se deben a los vertidos directos al estuario de fosfoyesos y de las aguas ácidas asociadas a éstos, producidas entre los años 1968 y 1998 por parte de las industrias de fertilizantes. Con posterioridad al año 1998, los fosfoyesos se almacenan en balsas impermeables y el agua ácida asociada a estos vertidos, se recircula para evitar que llegue al estuario. Estas actuaciones puestas en marcha por las industrias para cumplir con las normas impuestas por el gobierno regional, han conseguido disminuir significativamente el impacto de estos vertidos sobre el sistema. Esto es congruente con lo observado en las muestras más superficiales de los dos testigos estudiados, donde los patrones de fraccionamiento de REE muestran un modelo convexo subparalelo, cercano al que presentan los sedimentos de sistemas fluviales y estuarinos no afectados por este tipo de vertidos (Fig. 3).

### Conclusiones

En las muestras de los dos testigos estudiados las concentraciones de Sc, Y, Th y Cu presentan un significativo aumento en los niveles intermedios, entre 10 y 40 cm de profundidad. Los patrones de evolución vertical de Sc, Y y Cu son similares, y contrarios al que muestra el Th. Esto es congruente con el diferente origen de estos elementos, así, el Cu procede de los drenajes ácidos de mina aportados por los ríos Odiel y Tinto, mientras que el Th está asociado con los vertidos de fosfoyesos. La evolución vertical de las concentraciones de LREE y MREE, muestra el mismo patrón que el Th, mientras que la concentración de HREE presenta la misma tendencia que Sc e Y.

Las muestras de los niveles intermedios de ambos testigos, presentan un importante enriquecimiento en la concentración de REE con respecto al NASC y va-

lores muy altos en las relaciones  $(La/Gd)_{NASC}$  y  $(La/Yb)_{NASC}$ . Estas anomalías en los patrones de fraccionamiento producidas por enriquecimientos en las LREE y MREE, están asociadas a la presencia de elevadas concentraciones de Th, ocasionadas por los vertidos de las fabricas de fertilizantes entre los años 1968 y 1998, que utilizaban fosforita como materia prima. En contraste, los sedimentos depositados en periodos anteriores y posteriores a dichos vertidos, muestran ligeros enriquecimientos en MREE y patrones de fraccionamiento convexos subparalelos.

### Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el Plan Nacional DGCICYT, el proyecto REN2002-03979 y la Consejería de Educación y Ciencia de la Junta de Andalucía (PAI RNM-276).

### Referencias

- Aly, M. M. y Mohammed, N. A. (1999). *Hydrometallurgy*, 52, 199-206.
- Arocena, J. M., Rutherford, P. M. y Dudas, M.J. (1995). *The Science of the Total Environment*, 162, 149-160.
- Åström, M. (2001). *Chemical Geology*, 175, 249-258.
- Bolivar, J. P., Garcia-Tenorio, R. y Vaca, F. (2000). *Water Research*, 34, 2941-2950.
- Bolivar, J. P., García-Tenorio, R., Mas, J. L. y Vaca, F. (2002). *Environment International*, 27, 639-645.
- Borrego, J., Morales, J. M., de la Torre, M. L. y Grande, J. A. (2002). *Environmental Geology*, 41, 785-796.
- Grande, J. A., Borrego, J. y Morales, J. A. (2000). *Environmental Geology*, 39, 1095-1101.
- Hannigan, R. E. y Sholkovitz, E. R. (2001). *Chemical Geology*, 175, 495-508.
- Kramer, K. J. M., Groenewoud, H., Dorten, W., Kramer, G. N., Muntaun, H. y Quevauvillert, Ph. (2002). *Trends in Analytical Chemistry*, 21, 762-773.
- Krea, M. y Khalaf, H. (2000). *Hydrometallurgy*, 58, 215-225.
- Leblanc, M., Morales, J. A., Borrego, J. y Elbaz-Poulichet, E. (2000). *Economic Geology*, 95, 655-662.
- Sholkovitz, E. (1992). *Earth and Planetary Science Letters*, 114, 77-84.
- Yang, S. Y., Jung, H. S., Choi, M. S. y Li, C. X. (2002). *Earth and Planetary Science Letters*, 201, 407-419.