

Concentración y fraccionamiento de Tierras Raras en el agua del sistema fluvio-marino del río Tinto (SO de España)

Rare Earth concentration and fractionation in the water of the fluvio-marine system of the Tinto river (SW Spain)

N. López-González ⁽¹⁾, J. Borrego ⁽¹⁾, J. de la Rosa ⁽¹⁾, J.A. Grande ⁽²⁾, B. Carro ⁽¹⁾ y O. Lozano-Soria ⁽¹⁾

⁽¹⁾ Departamento de Geología, Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Huelva, 21071, Huelva, España

⁽²⁾ Departamento de Ingeniería Minera, Mecánica y Energética, Universidad de Huelva, 21819, Palos de la Frontera, Huelva, España
nieves.lopez@dgeo.uhu.es

ABSTRACT

The REE concentration in the water of the Tinto river decreases from the fluvial sector ($1098.63 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$) to the zone of greater marine influence ($0.33 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$) showing a strong longitudinal gradient in the estuarine mixing zone, where conductivity goes from 10 to $50 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ and pH from 3 to 6. The fluvial sector shows a typical fractionation pattern of acid environments, with a convex morphology centered in the Gd. In agreement we approached the marine sector of the estuary, with conductivities greater than $50 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ and pH bigger than 6, this model evolves towards a fractionation pattern with a clear depletion in LREE that preferably are adsorbed on the particle surfaces.

Key words: Rare earth elements, Acid mine drainage, Fractionation pattern, Tinto river.

Geogaceta, 38 (2005), 151-154

ISSN: 0213683X

Introducción

Los elementos pertenecientes a la serie del La, también conocidos como Tierras Raras (REE), suelen emplearse como trazadores geoquímicos de los procesos que tienen lugar en sistemas marinos, lacustres, fluviales y de aguas subterráneas (Sholkovitz, 1992). Recientemente, se está prestando una mayor atención al comportamiento de REE en aguas ácidas (Gimeno *et al.*, 1996; Elbaz-Poulichet y Dupuy, 1999; Leybourne *et al.*, 2000; Åström, 2001; Protano y Riccobono, 2002; Verplanck *et al.*, 2004; Olías *et al.*, 2005) cuya acidez se debe, en la mayoría de los casos, a la alteración supergénica de sulfuros.

Uno de los aspectos más interesantes de las REE es su concentración y distribución en sistemas ambientales afectados por drenaje ácido. El fraccionamiento de REE en sistemas acuosos se debe a procesos como la formación de complejos, reacciones de intercambio catiónico, reacciones de adsorción y desorción y transporte mediante coloides (Grosselin *et al.*, 1992). Los estudios de drenaje ácido han demostrado que la adsorción sobre precipitados de oxihidroxidos de Fe es el principal mecanismo para el intercambio de metales en solución, y que el porcentaje de intercambio es dependiente del pH (Smith *et al.*, 1998). En general, la concentración de REE en aguas ácidas decrece con el incremento de pH (Landa *et al.*, 2000) y suele ser resultado

tanto de procesos de adsorción como de dilución durante la mezcla de aguas diferentes (Verplanck *et al.*, 2004).

El objetivo de este trabajo es estudiar los factores que controlan la distribución y los modelos de fraccionamiento de REE en el agua de un sistema afectado por procesos de mezcla ácida y salina, constituido por el río Tinto y su estuario.

Localización

La cuenca de drenaje del río Tinto se localiza en el SW de la península Ibérica, con una superficie de unos 700 Km^2 situada sobre los materiales de la Faja Pirítica Ibérica, unidad más meridional del Macizo Hespérico. A lo largo de su recorrido recibe numerosos aportes de carácter ácido procedentes tanto de la alteración química de los depósitos de sulfuros polimetálicos del complejo Vulcano-Sedimentario (Fig. 1), como de la actividad minera asociada a estos yacimientos desde hace al menos 4500 años BP (Leblanc *et al.*, 2000). Desde 1966 y asociada a la minería de la zona, se han establecido fundiciones de cobre, fábricas de celulosa, factorías de fertilizantes, así como depósitos de fosfoyesos en los márgenes del estuario que originan grandes volúmenes de efluentes industriales.

El caudal del río Tinto presenta un régimen claramente estacional, con valores anuales medios de $90 \text{ Hm}^3/\text{año}$ y con valores mínimos de aproximadamente $0,1 \text{ m}^3/\text{s}$ en

verano. Los aportes fluviales que llegan al estuario del Tinto se caracterizan por presentar valores de $\text{pH} < 3$, originando unas variaciones de pH en el interior del estuario desde 2,5 (en el sector fluvial) hasta 7,8 (en el sector marino), variando considerablemente en función del volumen de descarga fluvial y las características de la marea. El sistema estuarino presenta un régimen mesomareal semidiurno, con un rango medio de marea de 2,69 m, que puede llegar a 3,06 m en mareas vivas o a 1,7 m en mareas muertas.

Metodología

El muestreo se realizó en el verano de 2002 a lo largo del cauce principal del río Tinto, incluyendo su estuario. Se tomaron 12 muestras representativas de agua superficial y se midieron los valores de pH y conductividad *in situ*. Las muestras de agua se recogieron en botellas de polietileno de 500 ml y se filtraron a través de filtros milipore de teflón de $0,2 \mu\text{m}$, manteniéndose en frío. Las muestras para el análisis catiónico se acidificaron con HNO_3 suprapur Merk hasta un pH inferior a 2.

El análisis de las muestras se realizó en los laboratorios de los Servicios Centrales de I+D de la Universidad de Huelva. Para determinar la concentración de REE (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu) se utilizó Espectrometría de Masas (HP4500). La calibración externa se realizó con la solución multielemental SPEX 1 (REE) incluyéndose una solución control

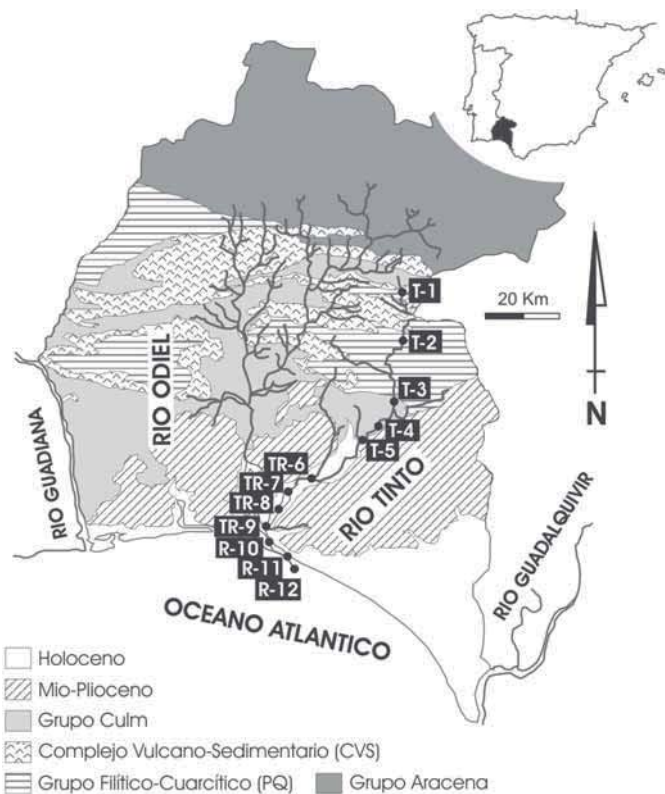


Fig. 1.- Localización de los 12 puntos de muestreo de agua en el sistema del río Tinto. Muestras del sector fluvial: T-1 a T-5, de la zona de mezcla estuarina: TR-6 a TR-9, y del sector marino: R-10 a R-12.

Fig. 1.- Local setting of the 12 water sample points in the Tinto river system. Samples of the fluvial sector: T-1 to T-5, estuarine mixing zone: TR-6 to TR-9, and marine sector: R-10 to R-12.

de 10 µg·l⁻¹ periódicamente durante el análisis. El límite de detección fue de 0,01 µg·l⁻¹ con una precisión mayor al 5% RSD para todas las medidas.

Concentración y patrones de fraccionamiento de REE

Para una mejor comprensión de los resultados obtenidos en este trabajo, se ha dividido la zona de estudio en tres sectores (Fig. 1). El primero de ellos o sector fluvial,

abarca desde la cabecera del río Tinto hasta la localidad de Niebla, donde comienza el sector de mezcla estuarina, que termina en el Canal del Padre Santo o sector marino del estuario.

En la tabla I se muestran los valores de pH y conductividad y una síntesis de las concentraciones de REE obtenidas para los diferentes sectores, agrupándose los datos en REE totales (SREE), ligeras (LREE) y pesadas (HREE), así como la anomalía de Ce* calculada como $Ce^* = Ce_{NASC} /$

$(La_{NASC} \times Pr_{NASC})^{1/2}$. Las relaciones $(La/Gd)_{NASC}$ y $(La/Yb)_{NASC}$ se han normalizado respecto al NASC (North American Shale Composite, en Taylor y McLennan, 1985). En la misma tabla se muestran las relaciones de REE equivalentes para aguas fluviales y oceánicas medias (Taylor y McLennan, 1985).

Sector fluvial

La concentración total de REE (SREE) en el sector fluvial del río Tinto oscila entre 1098,63 y 199,92 µg·l⁻¹ frente a 0,20 µg·l⁻¹, que es la concentración media de las aguas fluviales (Taylor y McLennan, 1985). Estos valores son similares a los observados en otros sistemas acuáticos afectados por drenajes ácidos (Protano y Riccobono, 2002) y muy elevadas comparadas con sistemas fluviales no afectados por estos procesos. La concentración de REE disminuye aguas abajo, en relación directa con la disminución de conductividad (Fig. 2). Por el contrario, las relaciones $(La/Gd)_{NASC}$ y $(La/Yb)_{NASC}$ muestran un ligero aumento en el mismo sentido (Fig. 2), lo que evidencia un aumento relativo de la concentración de LREE frente a las MREE y HREE.

Las muestras del sector fluvial con los valores de conductividad más elevados están situadas en las inmediaciones de las explotaciones mineras (T-1 a T-3), en las que se observa una clara anomalía positiva de Ce*, con valores entre 1,29 y 1,18 (Tabla I, Fig. 2), que evidencia condiciones reductoras. Aguas abajo (muestras T-4 y T-5), la anomalía de Ce* disminuye situándose ligeramente por debajo de 1, coincidiendo con los valores más bajos de conductividad (Tabla I). Esto puede estar originado por el efecto de dilución provocado por los aportes de agua no afectada por drenaje ácido.

La elevada concentración de REE junto con un patrón de distribución normalizado frente al NASC convexo y centrado en el Gd (Fig. 3A), producido por un enriqueci-

	Agua fluvial	Agua oceánica	Sector fluvial					Zona de mezcla estuarina				Sector marino		
			T-1	T-2	T-3	T-4	T-5	TR-6	TR-7	TR-8	TR-9	R-10	R-11	R-12
pH			2,62	2,65	2,64	2,57	2,64	2,73	4,75	6,22	7,92	7,94	7,99	7,99
Conductividad (mS·cm ⁻¹)			17,31	15,84	5,40	5,46	4,20	4,70	10,20	51,70	143,20	138,20	141,30	142,10
Concentration (µg·l ⁻¹)														
ΣREE	0,20	0,02	1098,63	1091,35	426,38	289,48	199,92	173,12	83,91	3,22	0,88	0,37	0,43	0,33
LREE	0,18	0,01	816,89	811,84	327,78	214,52	149,65	136,78	66,89	2,68	0,51	0,17	0,19	0,15
HREE	0,03	0,005	281,74	279,52	98,61	74,95	50,27	36,34	17,02	0,55	0,37	0,20	0,24	0,18
$(La/Gd)_{NASC}$	0,92	0,73	0,16	0,16	0,21	0,21	0,22	0,34	0,30	0,55	0,12	0,17	0,07	0,09
$(La/Yb)_{NASC}$	1,29	0,48	0,26	0,26	0,36	0,36	0,38	0,63	0,62	2,19	0,17	0,15	0,11	0,08
Ce*	0,92	0,36	1,29	1,29	1,18	0,88	0,92	0,83	1,06	1,01	0,58	0,35	0,22	0,24

Tabla I.- Valores de pH, conductividad, concentración de REE y relaciones elementales para las 12 muestras de agua y para aguas fluviales y oceánicas medias (Taylor y McLennan, 1985).

Table I.- Values of pH, conductivity, REE concentrations and elemental relationships for the 12 water samples and for fluvial and oceanic mean waters (Taylor and McLennan, 1985).

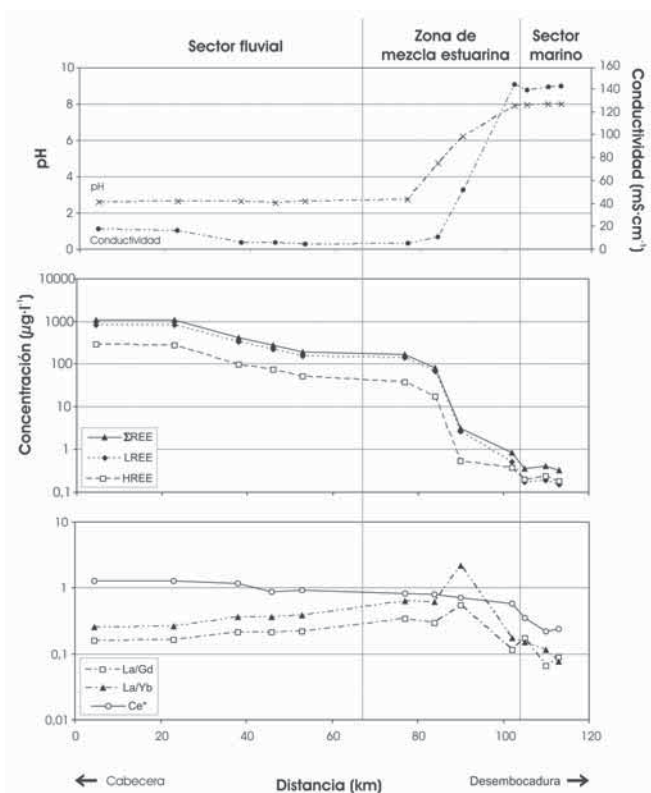


Fig. 2.- Evolución longitudinal del pH, la conductividad, la concentración de REE totales, REE ligeras y REE pesadas, así como de los parámetros $(La/Gd)_{NASC}$ y $(La/Yb)_{NASC}$ y el valor de la anomalía de Ce^* , en los tres sectores de estudio.

Fig. 2.- Longitudinal evolution of pH, conductivity, concentration of total REE, light REE and heavy REE, $(La/Gd)_{NASC}$ and $(La/Yb)_{NASC}$ parameters and Ce^* anomalies, in the three sectors studied.

miento relativo de REE medias (MREE) respecto de las LREE y HREE, es típico de sistemas acuáticos afectados por drenajes ácidos (Protano y Riccobono, 2002). Este enriquecimiento en MREE puede explicarse por la disolución preferente, en condiciones ácidas, de hidróxidos y oxi-hidróxidos de Fe (Gimeno *et al.*, 1996) ya que, tanto en las zonas mineras como en los depósitos aluviales situados aguas abajo, existen cantidades suficientes de este tipo de minerales, como goethita. En los tramos altos del río Tinto, este proceso de disolución originaría, además, altas concentraciones de sulfato, Fe y metales pesados en el agua, favoreciendo dicho enriquecimiento en MREE.

Zona de mezcla estuarina

En la zona de mezcla estuarina, la concentración total de REE (SREE) muestra un fuerte gradiente longitudinal (Fig. 2). Las muestras con valores de $pH < 3$ y situadas en el límite con la zona fluvial (muestra TR-6) presentan altas concentraciones de REE ($173,12 \mu g \cdot l^{-1}$), mientras que en la confluencia con el sector marino (muestra TR-9) la concentración es muy baja ($< 1 \mu g \cdot l^{-1}$).

La principal pérdida de REE tiene lugar en la zona de conductividad media (entre 10 y $50 mS \cdot cm^{-1}$) y valores de pH entre 4 y 6 , aunque no se produce de forma similar para todo el conjunto de REE, siendo más extrema para las HREE que pasan de $17,02$ a $0,55 \mu g \cdot l^{-1}$ (Tabla I, Fig. 2). Este mismo efecto ha sido observado en otros ambientes acuáticos afectados por drenaje ácido de minas (Oliás *et al.*, 2005). Las relaciones $(La/Gd)_{NASC}$ y $(La/Yb)_{NASC}$ muestran un efecto similar (Fig. 2), observándose un incremento entre valores de pH de $2,73$ y $6,22$ en la zona de conductividad baja-media (entre 4 y $50 mS \cdot cm^{-1}$). En la muestra TR-8 se observa un enriquecimiento extremo en LREE, junto con los valores más altos de las relaciones $(La/Gd)_{NASC}$ y $(La/Yb)_{NASC}$ con $0,55$ y $2,19$, respectivamente (Tabla I, Fig. 2). La situación de esta muestra coincide con la localización de las balsas de almacenamiento de fosfoyesos, cuyos lixiviados superficiales pueden ser los responsables de dicho enriquecimiento, tal y como se apunta en el trabajo de Borrego *et al.* (2004).

Todo esto se traduce en un enriquecimiento relativo de las LREE sobre las MREE y HREE. En medios acuáticos con pH

bajos (< 3) las LREE tienden a permanecer en disolución, mientras que las HREE y, en menor medida, las MREE son adsorbidas en la superficie de las partículas mediante un proceso denominado *scavenging* o recogida por parte de oxi-hidróxidos de Fe (Åström, 2001). Por el contrario, en medios acuáticos no afectados por aportes ácidos ($pH > 6$) las LREE son adsorbidas preferentemente sobre las partículas, mientras que las HREE suelen mantenerse en disolución (Sholkovitz, 1992).

Los valores de la anomalía de Ce^* en este sector (Tabla I, Fig. 2) muestran un gradiente negativo, pasando de $0,83$ en zona con mayor influencia fluvial (muestra TR-6) a $0,58$ en la confluencia con el sector marino (muestra TR-9). Esta tendencia es indicativa del paso a condiciones marinas, con un aumento de las condiciones oxidantes y un claro empobrecimiento en Ce (Brookins, 1989).

Las muestras de este sector situadas más cerca de la zona fluvial muestran un modelo de fraccionamiento similar al agua fluvial ácida, con patrón convexo centrado en el Gd. Por el contrario, la muestra situada cerca de la confluencia con el sector marino presenta un patrón muy diferente, con un claro empobrecimiento de las LREE con respecto a las MREE y HREE (Fig. 3B). La rápida pérdida de LREE tiene lugar cuando se alcanzan valores de conductividad superiores a $50 mS \cdot cm^{-1}$ y pH superiores a 6 . Esto mismo efecto ha sido observado por otros autores en medios acuáticos no afectados por mezcla ácida, en los que tiene lugar una pérdida preferente de LREE con respecto al resto de las REE. En estas condiciones las LREE son adsorbidas sobre la superficie de las partículas presentes en la materia en suspensión, mientras que el resto de REE se mantienen en disolución (Sholkovitz, 1992; Nozaki *et al.*, 2000).

Sector marino

Las muestras del sector marino del estuario presentan las menores concentraciones de REE de todo el sistema, oscilando entre $0,43$ y $0,33 \mu g \cdot l^{-1}$ (Tabla I), sin embargo, son muy superiores a la concentración media observada en el agua oceánica ($0,02 \mu g \cdot l^{-1}$, en Taylor y McLennan, 1985). Esto es mucho más acusado en las HREE, cuya concentración ($0,20 \mu g \cdot l^{-1}$) es 40 veces superior al agua oceánica ($0,005 \mu g \cdot l^{-1}$).

Todas las muestras de este sector presentan una significativa anomalía negativa de Ce, típica de ambientes marinos bien oxigenados, que está originada por la continua oxidación de Ce^{+3} a Ce^{+4} (Nozaki *et al.*, 2000; Leybourne *et al.*, 2000).

El patrón de fraccionamiento de REE en el sector marino del estuario, presenta un cla-

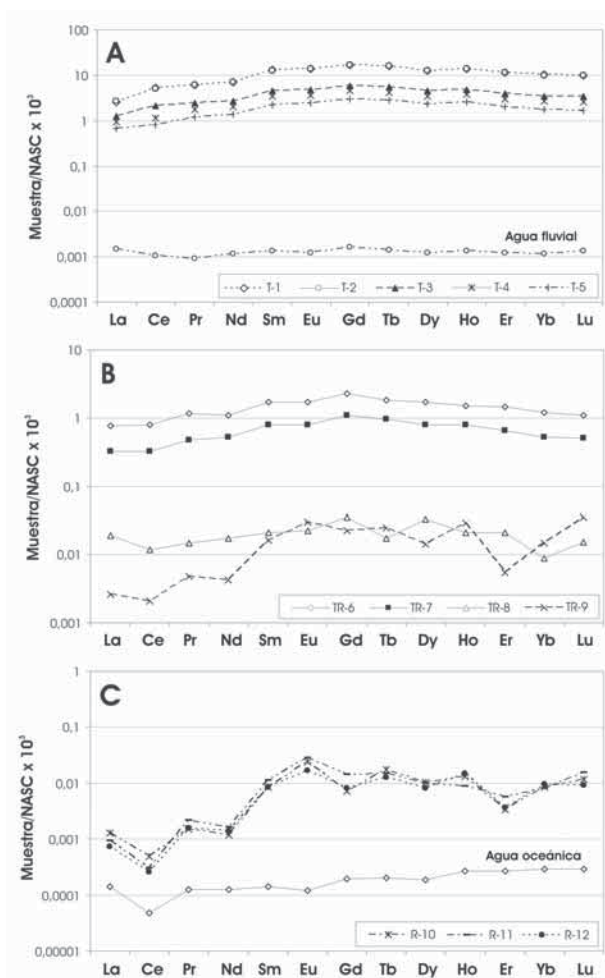


Fig. 3.- Patrones de fraccionamiento de REE normalizadas respecto al NASC en el agua de: A. Sector fluvial, B. Zona de mezcla estuarina y C. Sector marino. También se incluyen los patrones para aguas fluviales (A) y oceánicas (C) medias (Taylor y McLennan, 1985).

Fig. 3.- NASC-normalized REE patterns in the water of: A. Fluvial sector, B. Estuarine mixing zone and C. Marine sector. It also included the patterns of fluvial (A) and oceanic (C) mean waters (Taylor and McLennan, 1985).

ro enriquecimiento de MREE y HREE sobre las LREE. Este enriquecimiento es más acusado en las MREE que en las HREE, comparado con el modelo establecido para el agua oceánica media (Fig. 3C). Esto indica que las MREE aportadas por las aguas ácidas del río Tinto se mantienen en disolución incluso en condiciones típicas de ambientes marinos normales con altas salinidades y pH superiores a 7,5, por lo que el efecto de los procesos de drenaje ácido de mina, que tienen lugar en la cabecera del río, afectan al agua del sector marino del estuario.

Conclusiones

Las altas concentraciones de REE en el agua del sector fluvial del río Tinto, son similares a las obtenidas en otros sistemas afectados por drenaje ácido de minas (AMD) y muy superiores a los valores me-

dios de aguas fluviales. El patrón de fraccionamiento de REE respecto al NASC muestra una morfología convexa centrada en el Gd, típica de los ambientes ácidos. La concentración de REE disminuye aguas abajo, en relación con la disminución de conductividad y el aumento de pH, hasta llegar a la zona de mezcla estuarina, donde se observa un fuerte gradiente coincidiendo con un aumento tanto en la conductividad (de 10 a 50 $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$) como en el pH (desde 3 a 6). En la zona de mayor influencia marina del estuario del Tinto, el patrón de fraccionamiento de REE muestra un claro empobrecimiento en LREE, ocasionado por la adsorción preferente de las LREE sobre la superficie de las partículas, mientras las MREE y HREE permanecen en disolución. Todo esto implica que el efecto de los procesos de AMD que tienen lugar en la cabecera del río Tinto, no sólo afectan al agua

del sector marino del estuario sino que, junto con el río Odiel, pueden ser una importante fuente de aporte de REE y otros metales a las aguas del Golfo de Cádiz.

Agradecimientos

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

Referencias

- Åström, M. (2001). *Chemical Geology*, 175, 249-258.
- Borrego, J., López-González, N., Carro, B. y Lozano-Soria, O. (2004). *Marine Pollution Bulletin*, 49, 1045-1053.
- Brookins, D. G. (1989). En: *Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements* (B. R. Lipin y G. A. McKay, Eds.). Mineralogical Society of America. 21, 201-225.
- Elbaz-Poulichet, F. y Dupuy, C. (1999). *Applied Geochemistry*, 14, 1063-1072.
- Gimeno, M. J., Auqué, L. F., López-Julian, P. L., Gómez-Jiménez, J. y Mandado, J. M. (1996). *Estudios Geológicos*, 52, 11-22.
- Gosselin, D. C., Smith, M. R., Lepel, E. A. y Laul, J. C. (1992). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56, 1495-1505.
- Landa, E. R., Gravotta, C. A., Naftz, D. L., Verplanck, P. L., Nordstrom, D. K. y Zielinski, R. A. (2000). *Technology*, 7, 381-396.
- Leblanc, M., Morales, J. A., Borrego, J. y Elbaz-Poulichet, E. (2000). *Economic Geology*, 95, 655-662.
- Leybourne, M. I., Goodfellow, W. D., Boyle, D. R. y Hall, G. M. (2000). *Applied Geochemistry*, 15, 695-723.
- Nozaky, Y., Lerche, D., Sotto Alibo, D. y Snidvongs, A. (2000). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64, 3983-3994.
- Olias, M., Cerón, J. C., Fernández, I. y De la Rosa, J. (2005). *Environmental Pollution*, 135, 53-64.
- Protano, G. y Riccobono, F. (2002). *Environmental Pollution*, 117, 499-514.
- Sholkovitz, E. (1992). *Earth and Planetary Science Letters*, 114, 77-84.
- Smith, K. S., Ranville, J. F., Plumlee, G. S. y Macalady, D. L. (1998). En: *Adsorption of Metals by Geomedia* (E. A. Jenne, Ed.). Academic Press, 521-547.
- Taylor, S. R. y McLennan, S. M. (1985). *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*. Blackwell, 307 p.
- Verplanck, P. L., Nordstrom, D. K., Taylor, H. E. y Kimball, B. A. (2004). *Applied Geochemistry*, 19, 1339-1354.