

# Transferencia de Tierras Raras entre la fase disuelta y la particulada en el agua de un estuario afectado por drenaje ácido (SO de España)

*Rare Earth transference between dissolved and particulate phases in the water of an estuary affected by acid drainage (SW Spain)*

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

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

## ABSTRACT

*The Odiel river estuary shows a strong longitudinal gradient in pH and Conductivity values of the water, in agreement with the acid neutralization processes and salt-induced mixing that occur in the middle and the upper sectors of the estuarine system. The Odiel river supplies high REE dissolved ( $128.8 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ) that diminishing progressively until the middle zone of system ( $1.2 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ). In the particulate phase the REE concentration ranges between  $237.8$  and  $48.1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ , displaying the greater concentrations in the middle zone of the estuary. The middle and high dissolved REE are the first transferred to the particulate phase, causing a light REE depletion in the upper sectors of the mixing zone (pH between 4.2 and 5.7). The light REE transference takes place at the end of the acid neutralization processes (pH > 7), concluding in the marine zone of the estuary.*

**Key words:** Rare Earth Elements, Acid Mine Drainage, Dissolved Phase, Particulate Matter, Odiel Estuary.

*Geogaceta*, 39 (2006), 111-114  
ISSN: 0213683X

## Introducción

La concentración, distribución y modo de fraccionamiento de los elementos químicos del grupo de los lantánidos (Tierras Raras: REE) en el agua y el sedimento de sistemas acuáticos, ha sido un importante foco de atención en los últimos años ya que son una herramienta muy útil como trazadores geoquímicos de los procesos que tienen lugar en estos ambientes (Sholkovitz, 1992; Borrego *et al.*, 2004). El agua, en sistemas afectados por procesos de drenajes ácidos, contiene altas concentraciones de REEs además de metales pesados. 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). Los procesos de neutralización de aguas ácidas en sistemas fluviales y lagos han sido bien estudiados, sin embargo son poco conocidos los

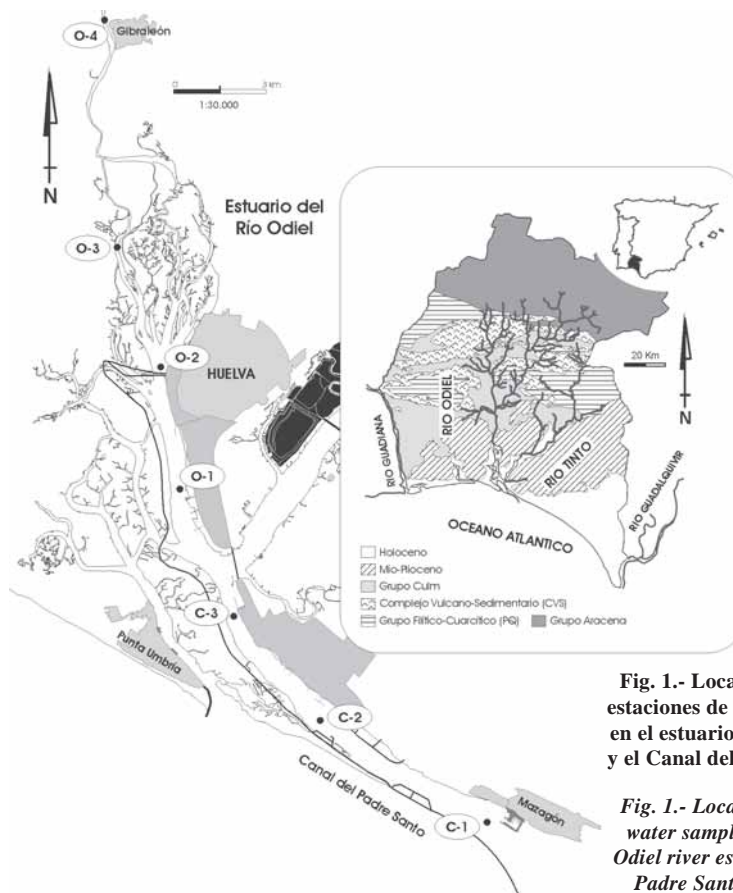


Fig. 1.- Localización de las 7 estaciones de muestreo de agua en el estuario del río Odiel (O) y el Canal del Padre Santo (C).

Fig. 1.- Local setting of the 7 water sample stations in the Odiel river estuary (O) and the Padre Santo Channel (C).

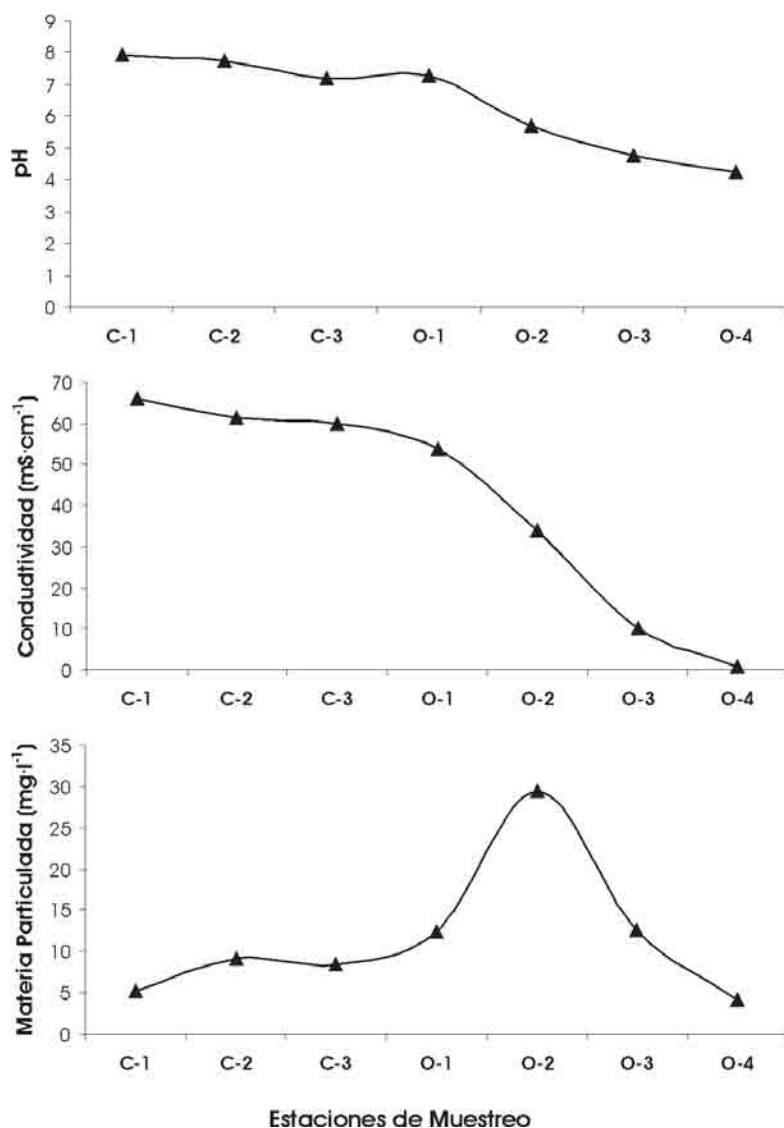


Fig. 2.- Variación longitudinal del pH, la conductividad ( $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) y la concentración de materia particulada ( $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ) en las estaciones de muestreo.

Fig. 2.- Longitudinal variation of pH, conductivity ( $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) and particulate matter concentration ( $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ) in the sample stations.

efectos que tienen lugar sobre los elementos disueltos en sistemas estuarinos, donde la neutralización tiene lugar junto con procesos de mezcla sal-inducidos.

El objetivo de este trabajo es estudiar la concentración, distribución y comportamiento de las REE en la fase disuelta y particulada del agua, así como los procesos de intercambio entre ambas fases, en un estuario afectado por procesos de drenaje ácido de mina y de mezcla sal-inducida.

### Localización

La cuenca de drenaje del río Odiel se localiza en el SO de la Península Ibérica. Tiene una superficie de unos 2330 Km<sup>2</sup> y se sitúa sobre los materiales de la Faja Pirítica Ibérica, unidad más meridional del Macizo Varisco. 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). En su desembocadura confluye con el río Tinto y conforman un sistema estuarino conocido como Ría de Huelva. 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 Odiel presenta un régimen claramente estacional, con valores anuales medios de 14,8 m<sup>3</sup>s<sup>-1</sup>, mínimos de 0,4 m<sup>3</sup>s<sup>-1</sup> y máximos de 67,8 m<sup>3</sup>s<sup>-1</sup> (Sarmiento *et*

*al.*, 2005). Los aportes fluviales que llegan al estuario del río Odiel se caracterizan por presentar valores de pH < 3 y altos contenidos en metales pesados. En el interior del estuario los valores de pH varían desde 2,5 (en el sector fluvial) hasta 7,8 (en el sector marino), oscilando 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

Se han estudiado 7 muestras de agua superficial recogidas el 11 de febrero del 2003 en siete estaciones de muestreo distribuidas entre el Canal del Padre Santo y el Estuario del Río Odiel (Fig. 1), en los que 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 inmediatamente después del muestreo a través de filtros milipore de teflón de 0,45  $\mu\text{m}$ . Las muestras para el análisis catiónico se acidificaron con HNO<sub>3</sub> suprapur Merk hasta un pH inferior a 2, manteniéndose en frío. De cada muestra de materia particulada recogida en los filtros, se tomaron 0,2 g y se les realizó un ataque triácido (HF-HCl-HNO<sub>3</sub>).

El análisis de las muestras de agua filtrada y materia particulada 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) incluyendo una solución control de 10  $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  periódicamente durante el análisis. El límite de detección fue de 0,01  $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  con una precisión mayor al 5% RSD para todas las medidas.

En la tabla I se muestran los valores de pH, conductividad, concentración de materia particulada (MP), las concentraciones de REE, las relaciones  $(\text{La}/\text{Gd})_{\text{NASC}}$  y  $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{NASC}}$  que 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). Los índices  $(\text{La}/\text{Gd})_{\text{NASC}}$  y  $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{NASC}}$  muestran las variaciones de concentración entre el grupo de tierras raras ligeras representadas por el La, el grupo de tierras raras medias representadas por el Gd y el grupo de tierras raras pesadas representadas por el Yb.

### Características del agua: pH, Conductividad y Concentración de Materia Particulada (MP)

Los valores de pH observados varían entre 4,24 en la zona alta del estuario, con mayor influencia fluvial, y 7,92 en el sector marino del sistema (Fig. 2). Estos valores muestran un claro gradiente longitudinal en la zona de mezcla del estuario (oscilando entre 4,24 y 7,26) situada entre las estaciones O-1 y O-4, mientras que en el sector marino (Canal del Padre Santo) localizado entre las estaciones C-1 y C-3, los valores se mantienen siempre por encima de 7. Esto indica que el proceso de neutralización de las aguas ácidas que aporta el río Odiel (pH inferiores a 3,5) tiene lugar entre las estaciones O-1 y O-4, por el contrario en el sector marino las condiciones se mantienen con valores de pH ligeramente básicos, típico de ambientes marinos normales.

Los valores de conductividad muestran una evolución longitudinal similar al pH (Fig. 2), variando entre 0,8 mS·cm<sup>-1</sup> en la estación con mayor influencia fluvial (O-4) y 66,1 mS·cm<sup>-1</sup> en la zona más externa del sistema (estación C-1). Además, se puede observar un importante gradiente longitudinal a lo largo de la zona de mezcla del estuario (entre las estaciones O-1 y O-4), completándose la dilución del agua fluvial en agua marina en el Canal del Padre Santo (Fig. 1). De esta forma, coinciden espacial y temporalmente, el proceso de neutralización ácida y el de mezcla sal-inducida.

Por el contrario, la concentración de materia particulada (MP) en el agua no muestra el gradiente longitudinal observado en el pH y la conductividad (Fig. 2). Las concentraciones más elevadas se encuentran entre las estaciones O-1 y O-3, con 12,47 y 12,61 mg·l<sup>-1</sup> respectivamente, alcanzándose el máximo en O-2 (29,47

mg·l<sup>-1</sup>). En el resto de las estaciones la concentración de MP se mantiene por debajo de 10 mg·l<sup>-1</sup>.

### Concentración y distribución de REE en la fase disuelta y particulada

Las concentraciones totales absolutas de REE disueltas en el agua del sistema varían entre 0,4 y 128,8 µg·l<sup>-1</sup> (Tabla I), estos valores son varios ordenes de magnitud superiores a los observados en sistemas fluviales no afectados por drenaje ácido (0,2 µg·l<sup>-1</sup>) y aguas oceánicas (0,02 µg·l<sup>-1</sup>) (Taylor y McLennan, 1985) pero similares a las que se han encontrado en otros sistemas fluviales y estuarinos afectados por procesos de drenaje ácido (Elbaz-Poulichet y Dupuy, 1999; Verplanck *et al.*, 2004; López-González *et al.*, 2005). En la zona de mezcla del sistema estas concentraciones muestran un fuerte gradiente longitudinal (Fig. 3) oscilando entre 1,2 µg·l<sup>-1</sup> (estación O-1) y 128,8 µg·l<sup>-1</sup> (estación O-4). La pérdida más importante de concentración en la fase disuelta tiene lugar entre las estaciones O-4 y O-2, entre los valores de pH de 4,24 y 5,71, lo que indica un comportamiento no conservativo de las REE. En las estaciones de la zona marina (C-1 a C-3), con valores de pH superiores a 7,2, la concentración total de REE se mantiene muy constante oscilando entre 0,9 y 0,4 µg·l<sup>-1</sup>.

En la materia particulada la concentración total de REE varía entre 48,1 y 237,8 mg·l<sup>-1</sup>. Al contrario de lo que ocurre en la fase disuelta, en la fase particulada las concentraciones más bajas se observan en las muestras de la zona de mezcla con mayor influencia fluvial (O-3 y O-4) donde se registran los menores valores de pH (4,75 y 4,24 respectivamente), mientras que las concentraciones más altas están presentes

en las muestras de las estaciones situadas en la zona de mezcla baja (O-1 y O-2) con mayor influencia marina (Fig. 3) y cuyos valores de pH oscilan entre 7,26 y 5,71. Esto indica un importante proceso de transferencia de REE desde la fase disuelta a la fase particulada cuando se produce la neutralización de las aguas ácidas, que se produce con valores de pH comprendidos entre 4,75 y 7,26. Procesos similares han sido observados en sistemas fluviales afectados por drenajes ácidos (Verplanck *et al.*, 2004) y en estudios experimentales (Koeppenkastrop y De Carlo, 1992).

Esta distribución en la concentración de REE totales varía si consideramos estos elementos por grupo: REE ligeras representadas por el La, REE medias representadas por el Gd y REE pesadas representadas por el Yb. Las concentraciones absolutas de La en la MP muestran los valores más elevados en el sector inferior de la zona de mezcla (estación O-1) donde se alcanzan 31,61 mg·l<sup>-1</sup> (Fig. 3). Sin embargo, en el caso del Gd y sobre todo del Yb, las máximas concentraciones absolutas se producen en la estación O-2 (Fig. 3) situada 3,4 kms aguas arriba de la estación O-1 (Fig. 1). Esto indica que la máxima transferencia de La desde la fase disuelta a la particulada tiene lugar con valores de pH comprendidos entre 5,7 y 7,2, mientras que en el caso del Gd y del Yb tiene lugar con valores de pH inferiores, entre 4,7 y 5,7. La pérdida preferente de Yb y Gd en la parte alta de la zona de mezcla da lugar a un enriquecimiento en tierra raras medias y pesadas respecto de las ligeras en la materia particulada. Este proceso queda claramente marcado en la evolución longitudinal de los índices (La/Gd)<sub>NASC</sub> y (La/Yb)<sub>NASC</sub> (Fig. 3), así entre las estaciones O-4 y O-2 el valor de estas relaciones disminuye desde 0,44 a 0,09 y desde 0,81 a 0,10 respectivamente. A partir de la estación

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Yb	Lu	Total REE	La/Gd	La/Yb	pH	C (mS·cm <sup>-1</sup> )	MP (mg·l <sup>-1</sup> )
<b>Datos de Agua</b>																			
C-1	0,05	0,06	0,02	0,05	0,07	n.d.	0,03	0,02	0,02	0,01	0,03	0,03	0,01	0,40	0,26	0,19	7,92	66,10	
C-2	0,06	0,06	0,03	0,05	0,05	0,02	0,03	0,02	0,02	0,01	0,03	0,02	0,00	0,39	0,26	0,26	7,74	61,20	
C-3	0,18	0,26	0,04	0,15	0,07	0,02	0,05	0,01	0,03	0,01	0,04	0,02	0,01	0,90	0,58	0,77	7,20	60,00	
O-1	0,30	0,45	0,03	0,18	0,05	0,02	0,07	n.d.	0,06	n.d.	0,02	0,02	0,01	1,19	0,73	1,46	7,26	53,80	
O-2	2,28	6,85	0,82	3,52	0,76	0,15	1,02	0,13	0,74	0,12	0,30	0,17	0,02	16,87	0,36	1,34	5,71	34,00	
O-3	10,44	30,68	3,80	17,41	4,56	0,97	5,69	0,83	4,62	0,82	2,20	1,64	0,24	83,91	0,30	0,62	4,75	10,20	
O-4	16,23	46,90	5,71	26,98	7,12	1,42	8,51	1,24	6,87	1,24	3,46	2,75	0,37	128,80	0,31	0,57	4,24	0,83	
<b>Datos de Materia Particulada (MP)</b>																			
C-1	9,27	23,38	1,87	11,34	2,53	0,54	2,67	0,35	1,98	0,35	0,95	0,74	0,11	56,09	0,56	1,22			5,23
C-2	18,44	39,69	4,75	19,72	4,13	0,86	5,23	0,68	3,85	0,75	1,91	1,36	0,21	101,58	0,57	1,32			9,13
C-3	14,82	40,43	4,92	20,15	4,37	1,02	4,92	0,74	4,09	0,78	2,05	1,29	0,26	99,83	0,49	1,11			8,43
O-1	31,61	95,54	11,16	46,09	11,48	2,41	14,28	2,05	11,30	2,11	5,49	3,72	0,56	237,79	0,36	0,82			12,47
O-2	10,98	49,17	10,14	42,92	17,85	4,23	19,86	3,98	20,31	4,24	10,70	10,18	1,64	206,21	0,09	0,10			29,47
O-3	9,55	25,20	3,21	13,72	3,64	0,75	3,48	0,52	2,82	0,48	1,39	1,36	0,24	66,36	0,45	0,68			12,61
O-4	6,31	18,29	2,59	11,12	2,61	0,58	2,34	0,28	1,76	0,26	0,93	0,76	0,27	48,11	0,44	0,81			4,17
Agua fluvial *	0,48x10 <sup>-4</sup>	0,79x10 <sup>-4</sup>	0,73x10 <sup>-5</sup>	0,38x10 <sup>-4</sup>	0,78x10 <sup>-5</sup>	0,15x10 <sup>-5</sup>	0,85x10 <sup>-5</sup>	0,12x10 <sup>-5</sup>	0,72x10 <sup>-5</sup>	0,14x10 <sup>-5</sup>	0,42x10 <sup>-5</sup>	0,36x10 <sup>-5</sup>	0,64x10 <sup>-5</sup>	2,08x10 <sup>-4</sup>	0,92	1,29			
Agua oceánica *	0,45x10 <sup>-5</sup>	0,35x10 <sup>-5</sup>	0,10x10 <sup>-5</sup>	0,42x10 <sup>-5</sup>	0,08x10 <sup>-5</sup>	0,15x10 <sup>-5</sup>	0,10x10 <sup>-5</sup>	0,17x10 <sup>-5</sup>	0,11x10 <sup>-5</sup>	0,28x10 <sup>-5</sup>	0,92x10 <sup>-5</sup>	0,09x10 <sup>-5</sup>	0,14x10 <sup>-5</sup>	1,87x10 <sup>-5</sup>	0,73	0,48			

Tabla I.- Valores de concentración de REE, de las relaciones La/Gd y La/Yb (normalizados respecto al NASC), pH, conductividad (mS·cm<sup>-1</sup>) y concentración de materia particulada (MP, mg·l<sup>-1</sup>) en las estaciones de muestreo y en aguas fluviales y oceánicas medias (Taylor y McLennan, 1985).

Table I.- Values of REE concentration, La/Gd and La/Yb relationships (NASC-normalized), pH, conductivity (mS·cm<sup>-1</sup>) and particulate matter concentration (MP, mg·l<sup>-1</sup>) in the sample stations and other fluvial and oceanic mean waters (Taylor and McLennan, 1985).

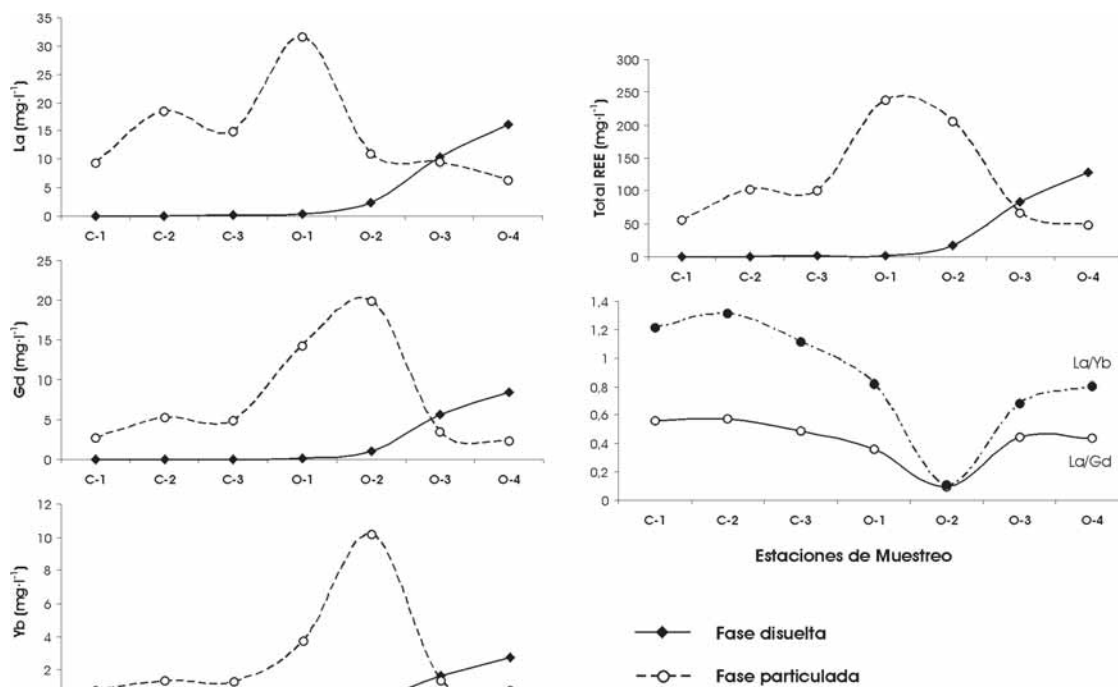


Fig. 3.- Evolución de la concentración de REE ligeras (La), REE medias (Gd), REE pesadas (Yb) y variación de la concentración total de REE junto con los índices La/Gd y La/Yb (normalizados respecto al NASC) a lo largo de las estaciones de muestreo.

Fig. 3.- Evolution of the light REE (La), middle REE (Gd), heavy REE (Yb) concentrations and variation of the total REE concentration together with La/Gd and La/Yb relationships (NASC-normalized) along the sample stations.

O-2 ambos índices aumentan progresivamente de valor (hasta 0,56 para La/Gd y 1,22 para La/Yb) lo que indica un progresivo enriquecimiento en tierras raras ligeras respecto a las medias y pesadas en la materia particulada.

### Conclusiones.

El estuario del Río Odiel muestra un fuerte gradiente longitudinal en los valores de pH y conductividad del agua. En la zona alta del sistema, donde la influencia fluvial es más intensa, se observan valores de pH de 4,2 y 0,8 mS·cm<sup>-1</sup> de conductividad, mientras que en el sector marino el pH alcanza valores 7,9 y la conductividad de 66,1 mS·cm<sup>-1</sup>. Estos datos confirman que el proceso de neutralización de las aguas ácidas que el Río Odiel aporta al estuario tiene lugar en el sector medio y alto del sistema, al igual que ocurre con el proceso de mezcla sal-inducida.

Las aguas ácidas del río Odiel aportan cantidades muy altas de REE disueltas, observándose concentraciones de 128,8 µg·l<sup>-1</sup> en la zona alta del estuario. Aguas abajo disminuyen progresivamente hasta alcanzar en la zona media del sistema concentraciones 1,2 µg·l<sup>-1</sup>. Esta disminución no es lineal evidenciando un comportamiento no conservativo de las REE en la fase disuelta. En la fase particulada la concentración de REE varía entre 237,8 mg·l<sup>-1</sup> y 48,1 mg·l<sup>-1</sup>, en

este caso las concentraciones más elevadas están presentes en las muestras situadas en la zona media del estuario, donde se alcanza la neutralización de las aguas ácidas (valores de pH superiores a 7). Este aumento de la concentración de REE totales tiene lugar a través de la transferencia de este grupo de elementos desde la fase disuelta. Dicho fenómeno no afecta por igual a todo el grupo de tierras raras, así, las tierras raras medias y pesadas son las primeras que se ven afectadas, lo que da lugar a un empobrecimiento en la concentración de tierras raras ligeras en la materia particulada de los sectores altos de la zona de mezcla (valores de pH comprendidos entre 4,2 y 5,7). Por el contrario en el sector bajo de la zona de mezcla y la zona marina, la materia particulada está enriquecida en tierras raras ligeras respecto a pesadas y medias, ya que tienden a mantenerse en disolución con valores de pH inferiores a 5. De esta forma, la transferencia del grupo de tierras raras ligeras tiene lugar al final del proceso de neutralización, culminándose en la zona marina del estuario.

### 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 (PAI RNM-276).

### Referencias

- Borrego, J., López-González, N., Carro, B. y Lozano-Soria, O. (2004). *Marine Pollution Bulletin*, 49, 1045-1053.
- Elbaz-Poulichet, F. y Dupuy, C. (1999). *Applied Geochemistry*, 14, 1063-1072.
- Koepfenkastro, D. y De Carlo, E. H. (1992). *Chemical Geology*, 95, 251-263.
- 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.
- López-González, N., Borrego, J., Carro, B. y Lozano-Soria, O. (2005). *Geogaceta*, 37, 231-234.
- Sarmiento, A. M., Casiot, C., Nieto, J. M., Elbaz-Poulichet, F. y Olias, M. (2005). *Geogaceta*, 37, 115-118.
- 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.