

Estudio de las concentraciones de REE y patrones de fraccionamiento en sedimentos superficiales del estuario de los ríos Tinto y Odiel (SO de España)

Study of REE concentrations and fractionation patterns in surface sediments 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

Sc, Y, Th, Cu and rare earth elements (REE) concentrations have been analyzed in 14 samples of surface sediments by means of ICP-MS. Mean concentrations of Sc, Y and Th in these sediments are lower than those presents in the Upper Continental Crust (UCC). Cu concentration is very high and is caused by inputs from the Odiel and Tinto rivers, affected by acid mine drainage. Σ REE mean concentration is lower than that observed in other rivers and estuaries. Plots of North American Shale Composite (NASC)-normalized REE data of surface sediments show a slight depletion in REE concentrations. Most samples present with middle REE enrichment relative to light REE and heavy REE.

Key words: Rare Earth Element, NASC-normalized pattern, sediments, Odiel and Tinto estuary, Spain.

Geogaceta, 37 (2005), 231-234
ISSN:0213683X

Introducción y localización de la zona de estudio

El estudio de las tierras raras (REE) en sistemas sedimentarios permite investigar sobre la naturaleza de los procesos que tienen lugar en ellos, ya que estos elementos presentan un comportamiento coherente y predecible (Leybourne *et al.*, 2000). Se pueden encontrar numerosos estudios recientes sobre la composición de REE en el agua, la materia en suspensión y los sedimentos fluviales y estuarinos (Sholkovitz, 1992; Zhu *et al.*, 1997; Singh y Rajamani, 2001). La mayoría de estos trabajos se centran en explicar mediante los patrones de fraccionamiento de REE, el comportamiento de estos elementos en diferentes condiciones ambientales.

El estuario de los ríos Tinto y Odiel, también conocido como Ría de Huelva, se encuentra en la costa suroccidental de la Península Ibérica (Fig. 1). En este estuario se combinan aguas procedentes no solo de estos ríos y del mar, sino también del drenaje ácido de mina y un gran número de efluentes industriales, que juegan un importante papel en las características geoquímicas de dicho estuario. Las cuencas fluviales de am-

bos ríos atraviesan los materiales Paleozoicos del complejo Vulcanosedimentario, donde se localizan las masas de sulfuros polimetálicos más importantes de Europa, que han sido explotados desde al menos 4500 años BP (Leblanc *et al.*, 2000).

Las características hidroquímicas del agua junto con sus variaciones espaciales y temporales, permiten dividir la Ría de Huelva en tres sectores diferentes (Carro, 2002; López-González, 2002). Estos sectores son (Fig. 1):

Zona 1: Subsistema de Punta Umbría y Canal del Padre Santo. Es el sector del estuario con menor influencia fluvial, ya que los aportes de los ríos Odiel y Tinto cuando alcanzan esta zona han sido previamente diluidos en sus zonas de mezcla. El pH del agua oscila entre 6,5 y 8,2, mientras que la clorinidad muestra valores superiores a $17 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$.

Zona 2: Zona de mezcla del río Odiel. En este sector del estuario tiene lugar la mezcla entre los aportes acuosos del río Odiel y el agua marina aportada por la marea. Las características del agua muestran un fuerte gradiente longitudinal, así el pH puede variar desde 3,5 hasta 8 y la clorinidad entre $2,6 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ y $21 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$.

Zona 3: Zona de mezcla del río Tinto. Es la zona de influencia directa de los aportes del río Tinto y, al igual que le ocurre a la zona de mezcla del río Odiel, muestra un fuerte gradiente longitudinal, oscilando los valores de pH del agua entre



Fig. 1.- Situación de las muestras de sedimentos superficiales en las tres zonas diferenciadas en el estuario de los ríos Tinto y Odiel.

Fig. 1.- Surface sediment samples sites in the three zones of the Tinto and Odiel river estuary.

2,5-7 y la clorinidad entre 1,7 g·l⁻¹ y 19,5 g·l⁻¹. Las altas cantidades de metales pesados aportados por el río Tinto dan lugar a que las concentraciones de metales disueltos en el agua de este sector sean las más altas de toda la Ría de Huelva (Grande *et al.*, 2000).

El objetivo de este trabajo es describir los resultados de un estudio sobre la distribución, concentración y fraccionamiento de REE en los sedimentos superficiales del estuario de los ríos Tinto y Odiel.

Muestreo y metodología analítica

Para este trabajo se han recogido 14 muestras de sedimentos superficiales (Fig. 1) mediante una draga de tipo *Van Veen Grab*. Las muestras se secaron a 60 °C durante 24 horas y se mantuvieron en una desecadora hasta alcanzar peso constante. Posteriormente se pasaron por un tamiz de 2 mm, para eliminar las partículas de gran tamaño, y se pulverizaron en un mortero de ágata para el análisis químico de los sedimentos. De cada muestra se tomaron 0,2 g y se le realizó un ataque triácido (HF-HCl-HNO₃). 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. Para la calibración del aparato se utilizó una solución de 10 ppb de Li⁷, Y⁸⁹ y Tl²⁰⁵, obteniéndose una desviación estándar RSD < 5%. 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, a partir del que se prepararon por dilución estándares de 1, 5, 10, 50 y 100 ppb.

Resultados e Interpretación

En la tabla I se muestran los valores medios de elementos traza y REE en los sedimentos superficiales de las tres zonas del estuario de los ríos Tinto y Odiel, junto con los valores medios del NASC (North American Shale Composite). En la tabla II se incluyen la concentración total de REE (∑REE), las tierras raras ligeras (LREE: La a Eu), las tierras raras pesadas (HREE: Gd a Lu) y los valores normalizados de las relaciones (La/Gd)_{NASC}, (La/Yb)_{NASC} para los sedimentos del estuario y de otros sistemas estuarinos del mundo.

Para evitar las desviaciones en la concentración de REE ocasionadas por su abundancia en el sistema, se ha utilizado la normalización respecto al NASC (Taylor y McLennan, 1985), ya que es una de las más empleadas en el ámbito de la geoquímica marina.

Contenido en elementos traza y REE

La concentración media de Sc en los sedimentos superficiales de la Ría de Huelva es de 6,23 ppm, variando entre 2,46 y 10,93 ppm. No se observan variaciones importantes en la concentración de este elemento en los sedimentos, manteniéndose los valores medios de las tres zonas del estuario entre 6,92 y 4,92 ppm. Lo mismo ocurre en el caso del Th, cuya concentración media oscila entre 5,68 y 3,30 ppm, dependiendo de la zona. La concentración media de Y es de 16,28 ppm, pero en este caso se observan diferencias en las concentraciones de las diferentes zonas del estuario. Así, las mayores cantidades de Y se detectan en los sedimentos de la zona 1, con una concentración media de 19,72

ppm, respecto de las 10,18 ppm que presentan los sedimentos de la zona 3. En todos los casos, las concentraciones medias de elementos traza en los sedimentos superficiales son significativamente inferiores a las observadas en la Corteza Continental Superior o UCC (Upper Continental Crust), donde la concentración es de 11 ppm para el Sc, 22 ppm para el Y y 10,7 ppm para el Th (Taylor y McLennan, 1985).

Al contrario que los elementos anteriores, el Cu muestra en los sedimentos superficiales concentraciones muy altas, con valores medios de 1466 ppm, alcanzando en algunas muestras valores superiores a 2000 ppm. Estas concentraciones anómalamente altas de Cu, junto con las observadas en otros metales como Zn, As y Cd (Borrego *et al.*, 2002), se deben a los aportes de los ríos Odiel y Tinto, afectados por procesos de AMD o drenaje ácido de mina (Sainz *et al.*, 2004).

El valor medio del ∑REE es de 106,8 ppm, variando entre 36 y 197,7 ppm. En la mayoría de las muestras estos valores son sensiblemente inferiores a los determinados para el NASC (Taylor y McLennan, 1985) y a los descritos por algunos autores en sedimentos superficiales de otros sistemas fluviales y estuarinos (Yang *et al.*, 2002; Kramer *et al.*, 2002), en los que el ∑REE oscila entre 136,4 y 186,6 ppm. De igual forma ocurre con los valores medios en la concentración de LREE (96,9 ppm) y HREE (11,4 ppm), si se comparan con los obtenidos en los sistemas anteriores. Los valores anteriores contrastan con las altas concentraciones de REE observadas en las fases disueltas de las aguas del estuario, con valo-

	Sc	Y	Cu	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Yb	Lu	Th
Zona 1																	
Media	6,69	19,72	1416	24,30	62,48	7,02	26,60	5,64	1,22	5,24	0,72	3,76	0,70	1,86	1,50	0,22	5,68
Máximo	8,95	25,90	2111	30,30	76,50	8,60	32,50	6,80	1,50	6,40	0,90	4,70	0,90	2,30	1,80	0,30	6,00
Mínimo	5,14	12,10	697	19,30	49,30	5,30	19,60	4,00	0,80	3,70	0,50	2,50	0,40	1,20	1,00	0,10	5,20
Zona 2																	
Media	6,92	17,72	1378	18,78	47,20	5,56	21,34	4,90	1,02	4,52	0,62	3,36	0,62	1,62	1,34	0,16	4,64
Máximo	10,93	37,70	3690	28,40	97,80	8,90	34,30	8,00	1,70	7,90	1,10	5,80	1,10	2,80	2,30	0,30	6,50
Mínimo	3,31	3,70	306	10,40	20,70	2,80	10,10	2,10	0,40	1,50	0,20	1,00	0,20	0,40	0,40	0,00	3,10
Zona 3																	
Media	4,92	10,18	1639	12,38	23,15	3,38	13,03	2,88	0,65	2,63	0,38	1,90	0,35	1,00	0,83	0,13	3,30
Máximo	9,92	23,60	2522	24,90	46,90	7,10	27,40	6,00	1,40	5,60	0,80	4,20	0,80	2,20	1,80	0,30	5,70
Mínimo	2,46	2,40	550	6,30	14,00	1,90	6,80	1,40	0,30	1,10	0,10	0,60	0,10	0,30	0,20	0,00	1,90
NASC				32	73	7,9	33	5,7	1,2	5,2	0,9	5,8	1	3,4	3,1	0,5	

Tabla I.- Concentración media, máxima y mínima de elementos traza y REE en los sedimentos superficiales de las tres zonas de estudio. Se incluyen las concentraciones de los mismos elementos para el NASC.

Table I.- Mean, maximum and minimum concentrations of trace and REE elements in surface sediments in the three study zones. Also included NASC concentrations for the same elements.

	ΣREE	LREE	HREE	La/Gd	La/Yb
Zona 1					
Media	139,4	127,3	14,0	0,8	1,6
Máximo	171,0	156,2	17,3	0,9	1,9
Mínimo	106,5	98,4	9,4	0,6	1,3
Zona 2					
Media	110,2	99,6	12,3	0,8	1,7
Máximo	197,7	179,1	21,4	1,1	2,9
Mínimo	49,7	46,5	3,7	0,6	1,2
Zona 3					
Media	61,6	55,4	7,1	0,9	1,9
Máximo	127,0	113,6	15,6	1,4	3,8
Mínimo	36,0	33,6	2,4	0,5	1,1
Changjiang	186,6	168,3	18,3	1,1	1,5
Huanghe	148,1	132,9	15,2	1,0	1,4
Po	136,4	121,3	15,1	1,0	1,2

Tabla II.- Concentración media, máxima y mínima de tierras raras totales (ΣREE), LREE, HREE y valores normalizados de las relaciones (La/Gd)_{NASC} y (La/Yb)_{NASC} en los sedimentos superficiales de las tres zonas de estudio y en otros sedimentos fluviales y estuarinos del mundo (Changjiang y Huanghe en: Yang *et al.*, 2002; Po en: Kramer *et al.*, 2002).

Table II.- Mean, maximum and minimum of total rare earth (ΣREE), LREE, HREE concentrations and normalized ratios of (La/Gd)_{NASC} and (La/Yb)_{NASC} in the three study zones and other world rivers and estuarine sediments (Changjiang and Huanghe in: Yang *et al.*, 2002; Po in: Kramer *et al.*, 2002).

res 10³ veces superiores a los medidos en ríos normales. Esto se debe a que en la zona de mezcla del estuario de los ríos Tinto y Odiel, la removilización de REE desde el agua a la materia en suspensión, originada por procesos de mezcla salina (sal-inducidos), no se producen de la misma forma que en los estuarios normales, ya que los bajos valores de pH inhiben la adsorción de REE sobre materia particulada en suspensión (Elbaz-Poulichet y Dupuy, 1999).

Patrones de fraccionamiento de REE y relaciones (La/Gd)_{NASC} y (La/Yb)_{NASC}

Si representamos los valores de REE en sedimentos normalizados respecto al NASC (Fig. 2), se puede observar un patrón convexo subparalelo con un suave empobrecimiento en la concentración relativa de REE, ya que la mayoría de los datos se encuentran por debajo de 1. Este patrón es más evidente en las muestras internas de la zona 2 (zona de mezcla del río Odiel) y de la zona 3 (zona de mezcla del río Tinto). En la mayoría de las muestras se observa un enriquecimiento relativo en tierras raras medias (MREE) respecto a las LREE y HREE, y una clara anomalía negativa de Ce en muchos de los sedimentos de las zonas 2 y 3. Por el contrario, los sedimentos de la zona 1 (Sistema de Punta Umbría y Canal

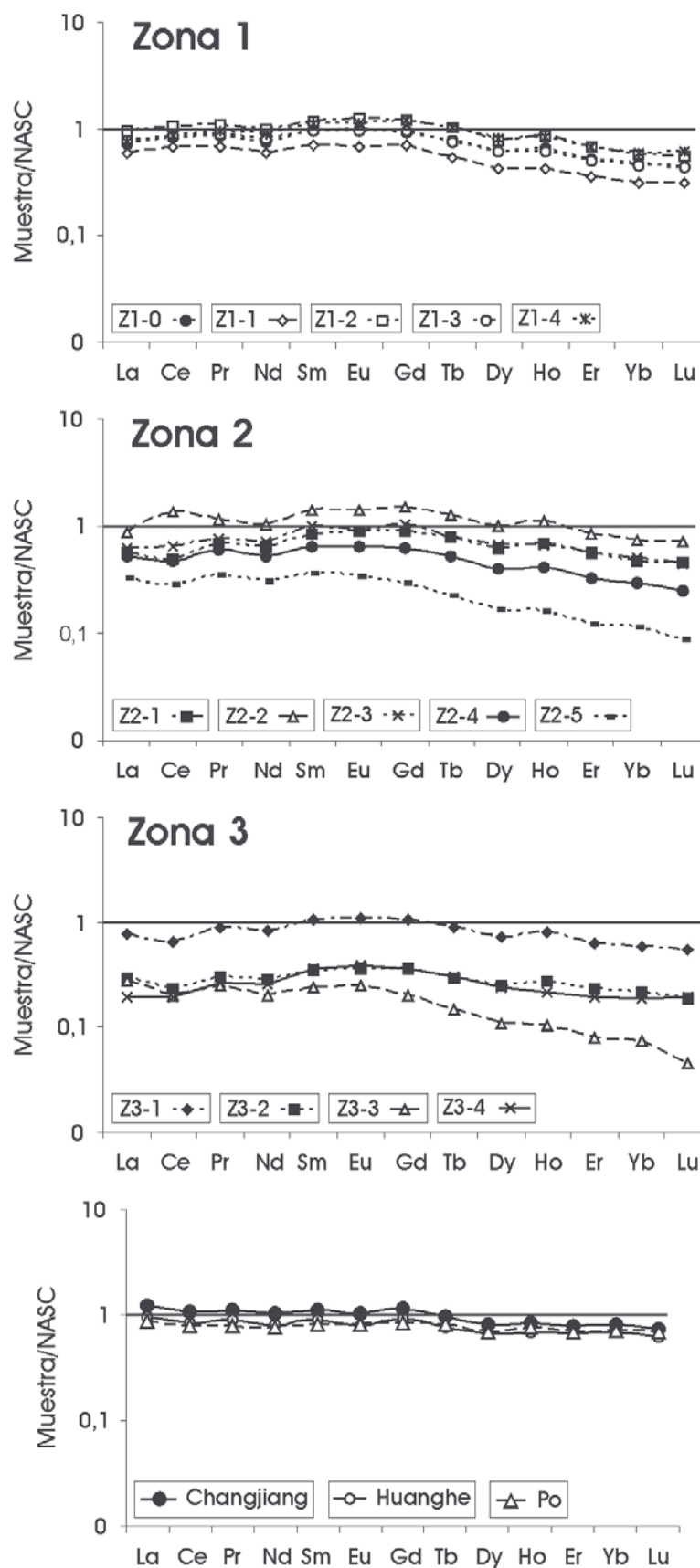


Fig. 2.- Patrones de fraccionamiento de REE normalizadas respecto al NASC en los sedimentos superficiales de las tres zonas y en otros sedimentos fluviales y estuarinos del mundo.

Fig. 2.- NASC-normalized REE patterns in surface sediments in the three zones and other world river and estuarine sediments.

del Padre Santo) presentan una suave anomalía positiva de Ce, al igual que la muestra ZO-2 de la zona 2.

El valor medio de las relaciones $(La/Gd)_{NASC}$ es de 0,8, oscilando entre 0,5 y 1,4. Estos valores son sensiblemente inferiores a las de otros sistemas fluviales y estuarinos, donde se observan valores comprendidos entre 1 y 1,1. Por el contrario, los valores de las relaciones $(La/Yb)_{NASC}$ de los sedimentos estudiados, son mayores a los de estos mismos sistemas, con un valor medio de 1,7 frente a unos valores que oscilan entre 1,2 y 1,5. Esto indica, por un lado, un empobrecimiento relativo en LREE con respecto a las MREE, y por otro, un enriquecimiento en las concentraciones de LREE con respecto a las HREE.

Conclusiones

Las concentraciones medias de Sc, Y y Th en los sedimentos superficiales de la ría de Huelva son inferiores a las presentes en la UCC. Por el contrario la concentración media de Cu en estos sedimentos es muy alta y esta originada por los aportes de los ríos Odiel y Tinto, afectados por drenajes ácidos de mina. Las concentraciones de Σ REE, LREE y HREE muestran valores infe-

riores a los observados en otros ríos y estuarios del mundo.

El fraccionamiento de REE normalizado respecto al NASC en los sedimentos superficiales, muestra un patrón convexo subparalelo con un suave empobrecimiento en la concentración de REE respecto al NASC. La mayoría de las muestras presentan un enriquecimiento relativo de MREE comparadas con las LREE y HREE.

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., Morales, J. M., de la Torre, M. L. y Grande, J. A. (2002). *Environmental Geology*, 41, 785-796.
 Carro, B. (2002). *Sedimentación reciente en el estuario del Río Tinto*. DEA, Univ. Huelva, 137 p.
 Elbaz-Poulichet, F. y Dupuy, C. (1999). *Applied Geochemistry*, 14, 1063-1072.
 Grande, J. A., Borrego, J. y Morales, J. A. (2000). *Environmental Geology*, 39,

1095-1101.

Kramer, K. J. M., Groenewoud, H., Dorten, W., Kramer, G. N., Muntaun, H. y Quevauvillert, Ph. (2002). *Trends in Analytical Chemistry*, 21, 762-773.
 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.
 López-González, N. (2002). *Descripción e interpretación de las facies deposicionales del sector interno en el Estuario del río Odiel*. DEA, Univ. Huelva, 124 p.
 Sainz, A., Grande, J. A. y de la Torre, M. L. (2004). *Environment International*, 30, 557-566.
 Sholkovitz, E. (1992). *Earth and Planetary Science Letters*, 114, 77-84.
 Singh, P. y Rajamani, V. (2001). *Journal of sedimentary Research*, 71, 50-60.
 Taylor, S. R. y McLennan, S. M. (1985). *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*. Blackwell, 307 p.
 Yang, S. Y., Jung, H. S., Choi, M. S. y Li, C. X. (2002). *Earth and Planetary Science Letters*, 201, 407-419.
 Zhu, W., Kennedy, M., de Leer, E. W. B., Zhou, H. y Alaerts, G. J. F. R. (1997). *The Science of the Total Environment*, 204, 233-243.