

Variación en el fraccionamiento de Tierras Raras en la materia en suspensión de la Ría de Huelva (SO de España)

Variation partitioning of Rare Earth Element in suspended matter of Ría de Huelva (SW Spain)

B. Carro, J. Borrego y N. López-González

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

ABSTRACT

Concentrations and partitioning of particulate rare earth elements are studied in an estuary affected by acid mine drainage. A sequential extraction procedure was applied to 14 suspended matter samples collected from four cruises. The results show that easy reducible fraction are mainly linked to LREEs > MREEs = HREEs. The total concentration of REEs in the suspended matter varies according to the volume of the fluvial contributions that arrive at Ría, thus these increases significantly at the times of greater contribution

Key words: Rare Earth Elements, particulate matter, partitioning.

Geogaceta, 43 (2007), 67-70
ISSN: 0213683X

Introducción

Las Tierras Raras (REEs) son un grupo de 14 elementos con un comportamiento geoquímico coherente en sistemas naturales. Este grupo de elementos forman una serie que va desde las REEs ligeras (LREE) representadas por el La, a las REEs pesadas (HREE) interpretadas por el comportamiento del Yb. El Gd es el elemento que define las REEs medias (MREE). Como resultado de los progresivos cambios en la configuración electrónica se produce una disminución gradual del radio iónico y de cambios pequeños pero sistemáticos, en las características químicas a través de la serie. Estos cambios estructurales varían a lo largo de la serie de forma fiable y son menores que los descritos en otros grupos de elementos. Estas propiedades químicas junto con la gran sensibilidad que presentan frente a los cambios de pH, condiciones redox y reacciones de absorción/desorción, permite que las REEs puedan ser usadas 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 acuáticos (Sholkovitz, 1992; Åström, 2001).

Los metales traza y REEs en ambientes acuáticos se distribuyen entre especies solubles, coloides, materia en suspensión (MS) y sedimento. La concentración de metales traza y REEs en estas fases camhidroquímicas del agua. La MS tiene una alta capacidad para recoger elementos contaminantes, es más, menos del 1% de éstos es disuelto en el agua mientras que el

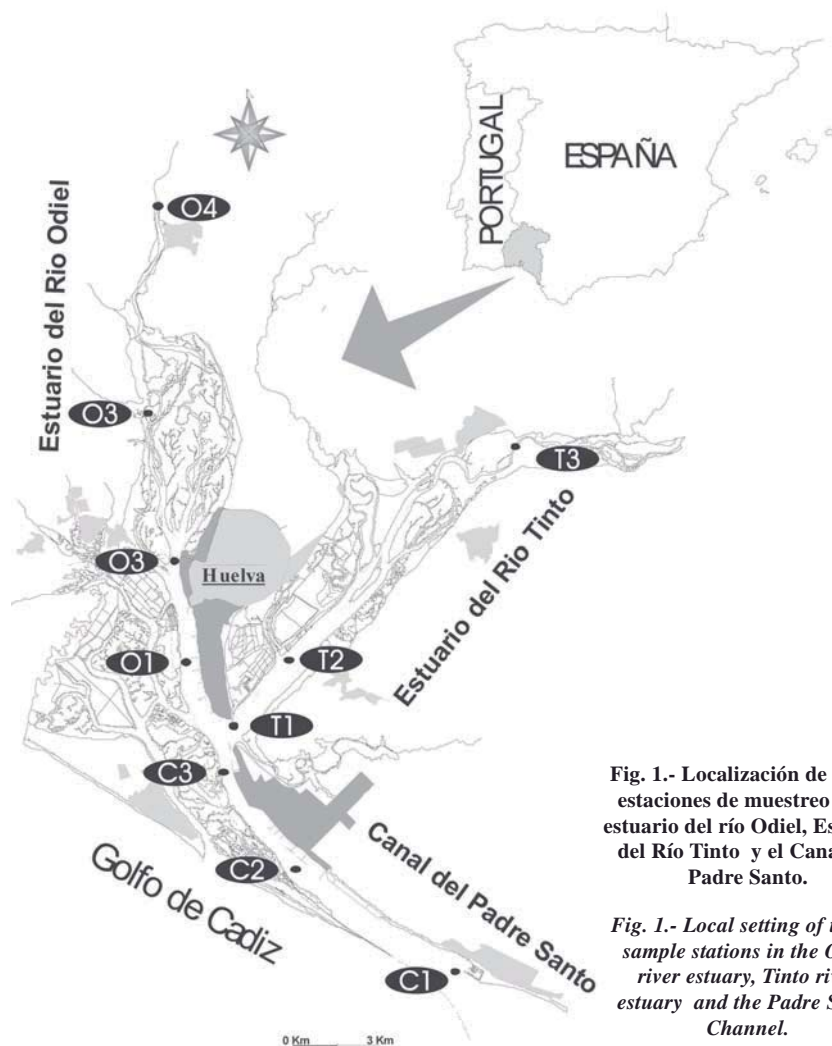
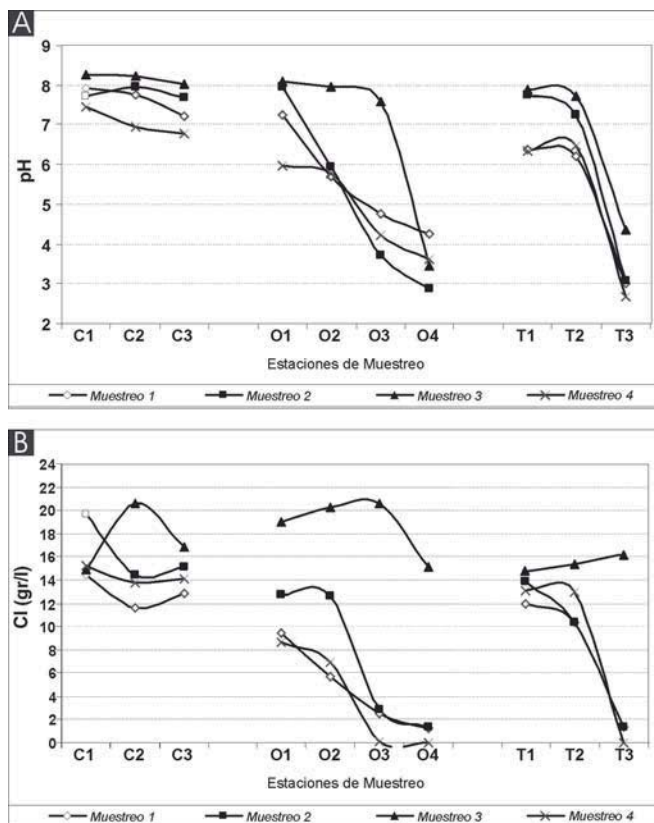


Fig. 1.- Localización de las 10 estaciones de muestreo en el estuario del río Odiel, Estuario del Río Tinto y el Canal del Padre Santo.

Fig. 1.- Local setting of the 10 sample stations in the Odiel river estuary, Tinto river estuary and the Padre Santo Channel.



resto es almacenado en el sedimento y la MS (Salomons y Stigliani, 1995). Sin embargo la capacidad de absorción de estas fases depende de su composición. Para metales traza y REEs la capacidad de absorción está relacionada con el área superficial y las propiedades superficiales de las partículas. De esta forma, los minerales de la arcilla y otros componentes como el cuarzo y los granos de feldespato tienen adheridos en sus capas superficiales oxi-hidroxidos de Mn y Fe y, sustancias orgánicas. Estas capas regulan por tanto la transferencia de elementos entre la fase disuelta y la fase particulada (Salomons y Stigliani, 1995). Consecuentemente es importante el determinar no sólo el contenido en metales traza y REEs totales, sino también las concentraciones en la que éstos están presentes en las diferentes fracciones. Las extracciones secuenciales predicen la movilidad y la biodisponibilidad de metales traza y REEs en sistemas acuosos. El grado de movilidad, de actividad y de biodisponibilidad está fuertemente influenciado por cambios en pH, temperatura, potencial redox, materia orgánica, intercambio iónico y actividad microbiana (Merian, 1991; Filgueiras y otros., 2002). La extracción secuencial somete a la muestra al ataque químico de diferentes extractantes para alcanzar una disolución relativamente selectiva hasta alcanzar fases mineralógicas determinadas y liberar el contenido en metales traza y REEs asociado.

La Ría de Huelva es un sistema estuarino constituido por la unión de la des-

embocadura de los ríos Tinto y Odiel, localizada en el noroeste del Golfo de Cádiz (Fig. 1). Los aportes fluviales que recibe el sistema están caracterizados por el drenaje ácido de mina (AMD) procedente de la cuenca de drenaje de los ríos Tinto y Odiel, situada sobre materiales de la Faja Pirítica Ibérica. Este AMD es producto de la suma de numerosos aportes de carácter ácido procedentes tanto de la alteración química de los depósitos de sulfuros polimetálicos sobre los que transcurre, como de la actividad minera asociada a estos yacimientos desde hace más de 4.500 años BP (Leblanc *et al.*, 2000). Los Ríos Tinto y Odiel confluyen en sus desembocaduras 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. Desde el punto de vista fisiográfico e hidrodinámico el sistema puede dividirse en tres sectores (Carro, 2002; López-González, 2002):

- ▶ *Canal del Padre Santo (CPS)*: Canal por el que penetra el mayor volumen de agua mareal y por donde se produce el drenaje de descarga fluvial solo en las fuertes crecidas de los ríos Tinto y Odiel.
- ▶ *Estuario del Río Odiel (E.R.O)*: Sector de mezcla entre el agua marina aportada por la marea y los aportes

fluviales del río Odiel. Los valores de pH varían entre 3,4 y 8 y, entre 0,3 y 145 ms de conductividad.

- ▶ *Estuario del Río Tinto (E.R.T)*: Esta zona de influencia directa de los aportes fluviales presenta un marcado gradiente longitudinal de pH (2,5-7) y conductividad (0,5-150).

Los últimos estudios de REEs en estuarios describen la distribución en la concentración y patrones de fraccionamiento en la MS o en el agua (Elbaz-Poulichet *et al.*, 1999; Sholkovitz, 1992; Zhu *et al.*, 1997; Singh y Rajamani, 2001, Lawrence y Kamber, 2006). El objetivo de este trabajo es la descripción del fraccionamiento en la materia en suspensión de las REEs en un estuario afectado por AMD y estudiar su variabilidad temporal.

Metodología

Se han estudiado 10 estaciones de muestreo distribuidas en este sistema entre el Canal del Padre Santo (C1, C2 y C3), Estuario del Río Odiel (O1, O2, O3 y O4) y Estuario del Río Tinto (T1, T2 y T3). Se realizaron cuatro muestreos durante el bienio 2003-2004 correspondientes con los periodos de invierno (muestreo 1), primavera (muestreo 2), verano (muestreo 3) y otoño (muestreo 4), en los que se obtuvieron muestras 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 1000 ml y se filtraron inmediatamente después de cada muestreo a través de filtros milipore de teflón de 0,45 µm de diámetro de poro.

La MS en los filtros fue sometida al proceso de extracción secuencial definido por Bendell-Young *et al.* (1992) y Stecko y Bendell-Young (2000). Este proceso consta de cuatro etapas que permite determinar la concentración de los metales traza y REEs asociados a las siguientes fracciones:

- ▶ **Fracción fácilmente reducible (fr)**: metales asociados con óxidos e hidroxidos amorfos de Fe y Mn.
- ▶ **Fracción reducible (r)**: metales asociados con óxidos de Fe y Mn cristalinos.
- ▶ **Fracción orgánica (o)**: metales asociados a compuestos orgánicos. Representa la fracción liberada en el cambio a condiciones oxidantes.
- ▶ **Fracción Residual (R)**: metales asociados a las fases minerales estables.

La concentración del ión Cl⁻ en las muestras de agua filtrada se determinó en un cromatógrafo iónico para muestras acuosas, compuesto por bomba isocrática, detector de conductividad y columnas

separadoras de alta capacidad para la detección cuantitativa de aniones inorgánicos.

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

Características Hidrodinámicas del sistema de la Ría de Huelva: pH y Clorinidad del agua

La característica más singular del agua de la ría de Huelva es la variación longitudinal de los valores de pH del agua, originadas por la mezcla de los aportes de aguas ácidas de los ríos Odiel y Tinto y el agua marina introducida por la marea (Borrego *et al.*, 2004). En el periodo de estudio los valores de pH varían entre 2,66 y 8,23, describiendo fuertes gradientes en los sectores de mezcla de ambos ríos (Fig. 2A). En el CPS el pH oscila entre 6,8 y 8,2. En la campaña de verano el pH describe valores más uniformes en la variación longitudinal alcanzando en la mayoría de las estaciones de muestreo valores superiores a 6,5, excepto en las estaciones con mayor influencia fluvial (estaciones T3 y O4). Sin embargo en el resto de las campañas las variaciones longitudinales del pH son elevadas de estación a estación, debido a un mayor aporte fluvial.

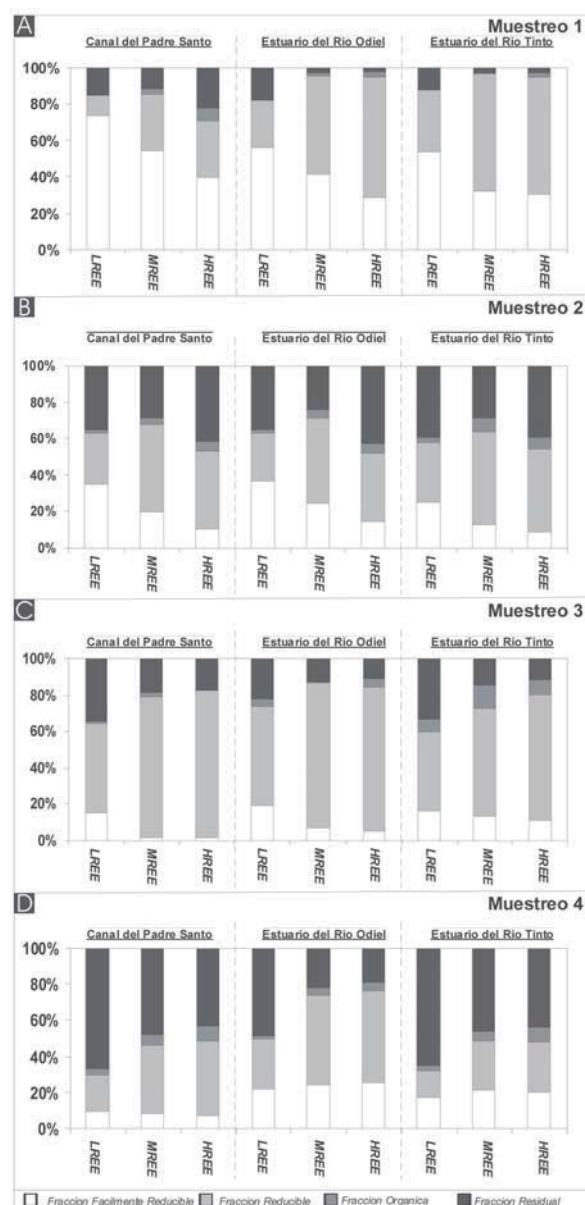
La distribución en la clorinidad del agua del estuario muestra un comportamiento muy similar al descrito para el pH. Las concentraciones durante las campañas de invierno, primavera y otoño oscilan entre 0,02 y 16 g/l, con altos gradientes longitudinales entre estaciones (Fig. 2B). Es en verano donde la clorinidad del agua es más uniforme, se llegan a superar los 12 g/l.

Variación Temporal del fraccionamiento de las REEs

Para describir el fraccionamiento de REEs se han tomado los valores medios de concentración de REEs totales de cada subsistema de la ría de Huelva durante las cuatro campañas estudiadas (Tabla I) y, los porcentajes acumulados que cada fracción del fraccionamiento alcanza en los tres componentes de esta serie de elementos (Fig. 3).

Fig. 3.- Fraccionamiento de los valores medios de LREEs, MREEs y HREEs de la materia particulada en las campañas en el A) Muestreo 1, B) Muestreo 2, C) Muestreo 3 y D) Muestreo 4 en cada subsistema de la ría de Huelva.

Fig. 3.- Fraccionamiento of the average values of LREEs, MREEs and HREEs of suspended matter in A) cruise 1, B) cruise 2, C) cruise 3 and, D) cruise 4 of each subsystem of the Ría of Huelva.



Fraccionamiento de REEs en el muestreo 1

En los resultados obtenidos en el análisis de la MS correspondiente a este muestreo se observa que la fracción predominante en el que se concentran las REEs son las fracciones lábiles, siendo la fr la fracción dominante. En el caso del CPS la fracción fr corresponde con el 67,05% de las REEs, 16,56% para la r, y 15,20% para la R (Tabla I). La fracción orgánica no supera en ningún caso el 2% de la concentración total de las REEs. El mismo reparto en el fraccionamiento de las REEs ocurre para el ERO y ERT.

Con respecto al fraccionamiento de la serie, la figura 3A pone de manifiesto la afinidad que tienen las LREEs por la fracción fr, seguida por la fracción r y la R. Así por ejemplo en el CPS más del 70% de las LREEs se concentran en la fracción fr, y en los estuarios de los ríos Odiel y Tinto alcanzan el 50%. La segunda fracción predomi-

nante en la MS de este muestreo es la fracción r, en la cual se encuentran principalmente presentes las MREEs y HREEs.

Fraccionamiento de REEs en el muestreo 2

En este caso la concentración total de las REEs se reparte en el sistema de una forma proporcionada entre tres fracciones de las fracciones analizadas fr, r y R (Tabla I), mientras que la fracción orgánica, aunque con valores superiores que en el muestreo 1, representa tan solo el 2,23% de concentración en el CPS, 2,80 en el ERO y en el 4,59% en el ERT.

Como en el muestreo anterior, las LREEs tienen mayor afinidad por la fracción fr que por las MREE y HREE. Así en el ERT la fracción fr en LREEs es del 22% (Fig. 3B), mientras que para las HREEs tan sólo alcanzan el 9%. El mismo comportamiento en el fraccionamiento se observa en el ERO y en CPS.

Fracción	CPS		ERO		ERT	
	(ppm)	%	(ppm)	%	(ppm)	%
Muestreo 1						
F. Reducible	13,28	67,05	13,63	47,06	5,27	42,70
Reducible	3,28	16,56	11,86	40,92	6,03	48,84
Organico	0,24	1,19	0,37	1,27	0,12	0,94
Residual	3,01	15,20	3,11	10,75	0,93	7,52
TOTAL	19,811		28,972		12,344	
Muestreo 2						
F. Reducible	5,25	30,52	5,61	31,98	2,73	21,22
Reducible	5,62	32,67	5,60	31,90	4,80	37,25
Organico	0,38	2,23	0,49	2,80	0,59	4,59
Residual	5,95	34,58	5,85	33,32	4,76	36,94
TOTAL	17,216		17,551		12,880	
Muestreo 3						
F. Reducible	1,15	11,66	3,12	16,01	1,45	15,36
Reducible	5,55	56,18	11,77	60,47	4,54	48,06
Organico	0,12	1,23	0,69	3,53	0,81	8,58
Residual	3,05	30,94	3,89	19,99	2,64	28,00
TOTAL	9,875		19,469		9,438	
Muestreo 4						
F. Reducible	2,60	9,16	6,68	22,87	4,97	17,92
Reducible	6,90	24,32	10,34	35,40	4,95	17,86
Organico	1,19	4,20	0,81	2,78	1,08	3,90
Residual	17,67	62,32	11,38	38,96	16,72	60,32
TOTAL	28,357		29,205		27,718	

Fraccionamiento de REEs en el muestreo 3

En este muestreo la fracción reducible supera el 50% del fraccionamiento de la concentración de REEs totales de la MS. En el ERO por ejemplo, la fracción fr tiene un 16,01% de la concentración, la fracción r un 60,47%, y las fracciones R y o un 19,99 y 3,53%, respectivamente.

La concentración total de REEs en el sistema es menor que las obtenidas en otros muestreos ya que corresponde con época de estiaje y, al ser menor los volúmenes de aportes que entran en el sistema, también es menor la concentración de REEs que recibe el estuario. Sin embargo la diferencia entre concentraciones totales de REEs en la MS entre subsistemas es más evidente que en el resto de campañas estudiadas (Tabla I). Así la concentración media de REEs en el ERO es de 19,46 ppm, mientras que en el CPS y ERT se encuentra en torno a 9,5 ppm. En esta campaña las LREEs muestran una mayor afinidad por la fracción R (al igual que por la fracción fr) que las MREEs y HREEs, por lo que la fracción r en el fraccionamiento de HREEs alcanza el 80% en los tres subsistemas de la Ría de Huelva.

Fraccionamiento de REEs en el muestreo 4

La fracción R es la predominante en el fraccionamiento de las REEs durante este muestreo. Así por ejemplo, en el CPS el 9,26% y 24,32% corresponde con las fracciones fr y r, respectivamente, mientras que en la fracción R se concentra el 62,32% del fraccionamiento (Tabla I). Este aumento en la fracción R puede ser debido a la introducción de material con un alto porcentaje en minerales resistentes, por la escorrentía superficial en los cauces fluviales que producen las primeras lluvias tras un periodo seco.

En esta campaña la afinidad de las LREEs por esta fracción del fraccionamiento es más evidente que en las campañas anteriores (Fig. 3D), llegando incluso a constituir el 70% en el CPS y ERT.

Conclusiones

La Ría de Huelva representa un caso singular a escala mundial, ya que es uno de los pocos ejemplos conocidos de estuario afectado de forma directa por drenajes ácidos de mina. Este hecho le confieren al sistema unas condiciones hidroquímicas especiales ya que tienen lugar dos procesos de mezcla diferente, por una parte la mezcla sal-inducida típica de los estuarios y en segundo lugar un proceso de mezcla ácida. En este contexto muchos de los elementos presentes en el agua del sistema muestran un comportamiento especial y este es caso del grupo de los lantánidos.

Del análisis del estudio del fraccionamiento de las REEs presentes en la materia en suspensión de la Ría de Huelva se desprenden las siguientes conclusiones:

- 1.-La concentración total de REEs en la MS varía según el volumen de los aportes fluviales que llegan a la Ría, así estas aumentan significativamente en las épocas de mayor aporte (otoño e invierno) y son menores durante el estiaje (verano).
- 2.-Entre subsistemas las mayores concentraciones se observa en la zona de mezcla del río Odiel, probablemente debido a que los aportes de este río son superiores a los del río Tinto.
- 3.-Para el conjunto de REEs de los tres subsistemas las mayores concentraciones se observan en la fracción $r > R > fr > o$.

Tabla I.- Valores medios en la concentración del fraccionamiento de la materia particulada en los subsistemas de la Ría de Huelva en los muestreos estudiados.

Table I.- Average values in concentration of partitioning of suspended matter in the subsystems of the Ría de Huelva in the studied samplings.

4.-De los tres grupos de REEs la afinidad por concentrarse en la fracción fr se produce preferentemente en el siguiente orden LREEs>MREEs>HREEs (Independientemente de subsistema y de la estación analizada).

5.-La afinidad de las REEs por la fracción r es MREEs=HREEs>LREEs

6.-La afinidad de las REEs por concentrarse en la fracción R u o varía significativamente de una campaña a otra y en el interior del sistema, al contrario de lo que ocurre en las fracciones fr y r.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el Plan Nacional DGICYT, los proyectos REN2002-03979 y CTM2006-08298 y, la Consejería de Educación y Ciencia de la Junta de Andalucía (PAI RNM-276).

Referencias

- Åström, M. (2001). *Chemical Geology*, 175, 249-258.
- Bendell-Young, L. I., Dutton, M. y Pick, F. R. (1992). *Biogeochemistry*, 17, 15-29.
- Borrego, J., López-González, N., Carro, B. y Lozano-Soria, O. (2004). *Marine Pollution Bulletin*, 49, 1045-1053.
- Carro, B. (2002). *Sedimentación reciente en el estuario del río Tinto*. DEA, Univ. de Huelva, 137 p.
- Elbaz-Poulichet, F. y Dupuy, C. (1999). *Applied Geochemistry*, 14, 1063-1072.
- Filgueiras AV, Lavilla I. y Bendicho C. J. (2002). *Journal of Environmental Monitoring*, 4, 823-857.
- Lawrence, M.G., y Kamber, B.S., (2006). *Marine Chemistry*, 100, 147-161.
- Leblanc, M., Morales, J. A., Borrego, J. y Elbaz-Poulichet, E. (2000). *Economic Geology*, 95, 655-662.
- López-González, (2002). *Descripción e interpretación de las facies deposicionales en el sector interno del Estuario del río Odiel*. DEA, Univ. de Huelva, 125 p.
- Merian E. (1991). *Metals and their compounds in the environment*. Weinheim, VCH, 1438 p.
- Salomons W, Stigliani W. (1995). *Biogeochemistry of pollutants in soils and sediments*. Springer-Verlag, 352 p.
- Sholkovitz, E. (1992). *Earth and Planetary Science Letters*, 114, 77-84.
- Singh P. y Rajamani V. (2001). *Journal of Sedimentary Research*, 71, 50-60.
- Stecko, J. R. P. y Bendell-Young, L. I. (2000). *Applied Geochemistry*, 15, 753-775.
- Zhu, W., Kennedy, M., de Leer, E.W.B., Zhou, H., y Alaerts, G.J.F.R., (1997). *Science of the Total Environment*, 204, 233-243.