

## Variación estacional de tierras raras en la materia en suspensión y el agua del estuario del río Odiel (SO de España)

### Seasonally variation of REEs in suspended matter and water of Odiel River Estuary (SW Spain)

B. Carro (1), N. López-González (2) y J. Borrego (1)

(1) Departamento de Geología. Facultad de Ciencias Experimentales. Universidad de Huelva. Avda. Tres de Marzo s/n. 21071 Huelva. España. [berta.carro@dgeo.uhu.es](mailto:berta.carro@dgeo.uhu.es)

(2) Instituto Español de Oceanografía. Centro Oceanográfico de Málaga. C/ Puerto Pesquero s/n (Apdo. 285). 29640 Fuengirola. Málaga. España

#### Abstract

Seasonally distribution of the lanthanides in the suspended matter and dissolved phase has been studied during a hydrological year in the estuary of the Odiel River. In his system affected by acid mine drainage take place the coexistence of two water mixture processes; a process salt-induced mixture typical in an estuary and a process of acid water neutralization. In the mixing zone of the estuary there is a removal of the dissolved phase to the suspended matter out of the system. REEs concentrations are controlled by the volume of discharge of the river and degree of neutralization process. Thus, during first rains after a dry period, the gradient in concentration of these elements in the mixing zone is more pronounced in this system.

**Palabras clave:** tierras raras, drenaje ácido de minas, estuario del río Odiel, materia en suspensión

**Key words:** rare earth element, acid mine drainage, Odiel river estuary, suspended matter

## 1. INTRODUCCIÓN

Los sistemas estuarinos son zonas de mezcla en términos de los ciclos geoquímicos, en los cuales el comportamiento de numerosos elementos se ven afectados por las descargas continentales y por aportes procedentes del mar Coffey *et al.* (1997). La complejidad de los estuarios es superior a la de otros sistemas acuáticos como lagos, aguas subterráneas, ríos y los océanos. Esta complejidad no solo es atribuida a los tipos de reacciones que en ellos se produce, sino también a la propia dinámica de estos procesos y por la hidrología del sistema. Cuando la descarga fluvial se mezcla con el mar, se producen tres grandes cambios en las propiedades físico-químicas del agua: el pH, la clorinidad, y la concentración de la materia en suspensión.

Los principales procesos que se producen en estos sistemas son la coagulación sal inducida de los coloides fluviales y los procesos de absorción/desorción de partículas disueltas (Millward, 1995; Coffey *et al.*, 1997 y Colbert y McManus, 2005). La dinámica de estas reacciones se complica cuando las interacciones se asocian a procesos hidrodinámicos que actúan a escalas temporales cortas y sujetas a las características climáticas diarias y/o estacionales propias de cada estuario Byrre y Sholkovitz (1996).

Los argumentos principales para el uso de los lantánidos (REEs) para analizar este tipo de complejas reacciones, es que forman un grupo

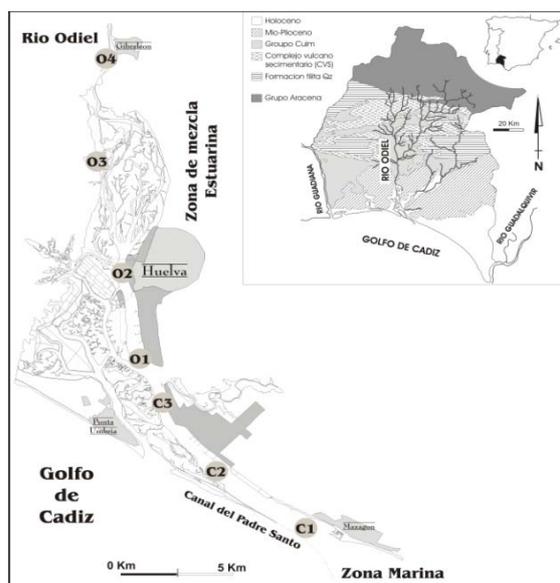


Fig. 1. Localización de las 7 estaciones de muestreo en el estuario del río Odiel y el Canal del Padre Santo.

coherente de elementos cuyas propiedades químicas cambian gradual y sistemáticamente a través de la serie.

La cuenca de drenaje del río Odiel, localizada en el SO de la Península Ibérica, discurre sobre materiales de la Faja Pirítica Ibérica, recibiendo numerosos aportes ácidos 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 5.000 años BP (Leblanc *et al.*, 2000). En su desembocadura confluye con el río Tinto, conformando el sistema estuarino conocido como Ría de Huelva.

Los estudios de drenaje ácido han demostrado que la adsorción sobre precipitados de oxi-hidroxidos de Fe es el mecanismo principal para el intercambio de metales en solución, y el porcentaje de intercambio es pH dependiente (Smith *et al.*, 1998). En general, la concentración de REE en aguas ácidas decrece al incrementar el pH (Landa *et al.*, 2000) como resultado de procesos de adsorción y de dilución durante la mezcla de aguas de características fisicoquímicas diferentes (Verplanck *et al.*, 2004).

El objetivo principal es determinar la influencia que la coexistencia de un proceso de neutralización de aguas ácidas y otro de mezcla sal-inducido, tiene sobre la distribución de estos trazadores naturales.

## 2. METODOLOGÍA

Se estudiaron muestras de agua superficial recogidas durante cuatro campañas de muestreo realizadas en invierno (1), primavera (2), verano (3) y otoño (4), en las que se obtuvieron muestras de agua superficial y se midieron los valores de pH y conductividad in situ. Las muestras se tomaron en siete estaciones de muestreo distribuidas entre dos zonas hidrodinámicas del sistema (Fig. 1):

Canal del Padre Santo (Estaciones C-1, C-2 y C-3); zona marina del estuario con menor influencia fluvial, donde desembocan los estuarios de los ríos Tinto y Odiel. El pH oscila entre 6,5 y 8,2, mientras que las clorinidades son superiores a 14 g/l.

Zona de mezcla del Estuario del Río Odiel (Estaciones O-1, O-2, O-3 y O-4). Caracterizado por aguas ácidas con  $\text{pH} < 4,5$ , altas concentraciones de metales pesados procedentes del drenaje ácido de mina y valores de clorinidad inferiores a 1,5 g/l.

Las muestras de agua se filtraron inmediatamente después de cada muestreo con filtros milipore de teflón de 0,45  $\mu\text{m}$  de diámetro de poro. La concentración de REE del agua filtrada y de la ms retenida en ellos se determinó mediante una extracción total 3:1 de HCl y  $\text{HNO}_3$  en los laboratorios de los Servicios Centrales de I+D de la Universidad de Huelva mediante ICP/MS (HP4500).

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los caudales aportados por el río Odiel tienen una correspondencia directa con las variaciones estacionales de las precipitaciones que tienen lugar en la cuenca de drenaje. Los caudales máximos (caudales mensuales medios entre 40 y 18  $\text{m}^3/\text{s}$ ) se producen desde finales de otoño hasta principios de

la primavera, mientras que caudales bajos o muy bajos (caudales mensuales medios entre 1,9 y 0,3  $\text{m}^3/\text{s}$ ) se registran al final de la primavera y durante el verano. El primer muestreo tiene lugar después de un invierno húmedo, registrándose caudales medios superiores a 30  $\text{m}^3/\text{s}$ . Por el contrario la campaña 3 tiene lugar durante el verano durante el cual los caudales medios fueron inferiores a 1,5  $\text{m}^3/\text{s}$ . El muestreo 4 se realiza un vez que comienza a recuperarse los caudales tras las primeras lluvias en el mes de octubre, durante el ese mes se alcanza un caudal medio de 8,3  $\text{m}^3/\text{s}$ .

### Características del agua

La característica más distintiva del estuario del Odiel es el carácter ácido de los aportes precedentes del drenaje ácido de mina que afecta al río en su cuenca de drenaje, así el valor medio del pH del agua del río Odiel es de 3,1 (Olias *et al.*, 2004). Los valores de pH observados varían entre 3,39 en la zona alta de la zona de mezcla del estuario donde se produce la mayor influencia fluvial, y 8,14 en el sector marino del sistema (Fig. 2A). Estos valores muestran un fuerte gradiente longitudinal desde la zona fluvial y a lo largo de la zona de mezcla del estuario (situada entre las estaciones O-1 y O-4), mientras que en el estuario marino (Canal del Padre Santo) localizado entre las estaciones C-1 y C-3, los valores se mantienen siempre por encima de 7; excepto durante la campaña de otoño en la que los aportes del río después de las primeras lluvias dan lugar al desplazamiento de los aportes ácidos hacia el exterior del sistema observándose que los valores de pH en las estaciones C-3 y C-2 son ligeramente inferiores a 7. Este fenómeno indica que el proceso completo de neutralización de las aguas ácidas que aporta el río varía longitudinalmente de forma estacional. Durante el invierno el proceso se desarrolla a lo largo de toda la zona de mezcla, mientras que en verano la neutralización afecta tan solo a la parte más alta de la zona de mezcla. Durante el otoño, el proceso de neutralización puede alcanzar la parte alta del estuario marino. Este desplazamiento estacional del sector de neutralización, ya ha sido observado en trabajos anteriores (Carro *et al.*, 2006) y se debe a las variaciones estacionales en los caudales de los aportes fluviales (Braungardt *et al.*, 2003).

La clorinidad muestra valores similares a los observados en trabajos anteriores realizados en este mismo sistema (Elbaz-Poulichet y Dupuy, 1999), oscilando entre 0,02 g/l en la estación con mayor influencia fluvial y 16,4 g/l en la zona zona marina. La variación longitudinal de estos valores muestra un modelo de comportamiento similar al pH, observándose un fuerte gradiente en la zona de mezcla y valores más uniformes en el canal del Padre Santo, mostrando un ligero gradiente positivo en el interior de este sector (entre 9 y 16 g/l) (Fig. 2B).

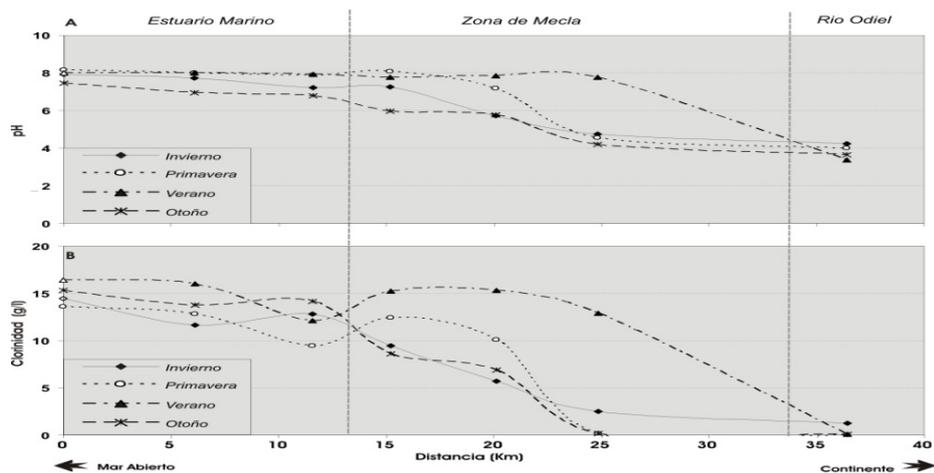


Fig. 2.- Variación longitudinal en valores de A) pH y B) clorinidad (g/l) del agua de la ría de Huelva durante invierno, primavera, otoño y verano.

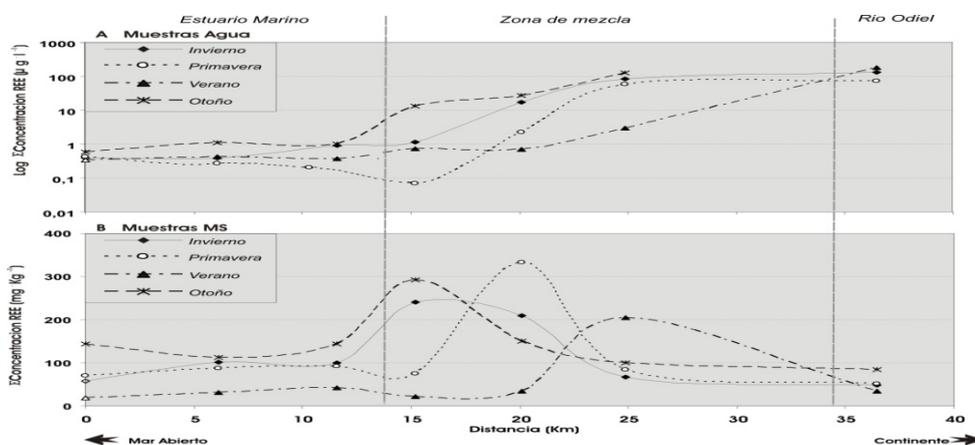


Fig. 3.- Fraccionamiento de los valores medios de REEs estacional del A) agua filtrada y B) materia en suspensión del estuario del río Odiel.

## Concentración y distribución de REE en el agua y la materia en suspensión (MS)

### Fase disuelta

La concentración de  $\Sigma$ REE disueltas varía entre 206  $\mu\text{g/l}$  y 0,33  $\mu\text{g/l}$  (Fig. 3A). Estos valores son similares a los observados en trabajos anteriores Elbaz-Poulichet y Dupuy (1999) para muestras de agua de este mismo sistema. Las concentraciones más altas se producen en la estación O-4, con valores medios superiores a 72,35  $\mu\text{g/l}$ . Durante el periodo analizado, los máximos de REEs en esta estación decrecen desde otoño, verano, invierno y primavera. Dicha variabilidad se atribuye al efecto de la producción de drenaje ácido de mina y la actividad microbiana en estiajes y al aumento del drenaje ácido producido con las primeras lluvias de otoño. Por el contrario, a temperaturas más bajas y por dilución durante las inundaciones de invierno, se produce una

reducción de la concentración de la carga metálica del río (Braungardt *et al.*, 2003).

En la zona de mezcla (entre O-1 y O-3) la concentración media de  $\Sigma$ REE disueltas varía entre 55,3  $\mu\text{g/l}$  durante el muestreo 4 (otoño) y 1,48  $\mu\text{g/l}$  durante el muestreo 3 (verano).

### Materia en Suspensión (MS)

En la MS la concentración de REE totales oscila entre 18,02 y 332  $\mu\text{g/g}$ . Al contrario de lo observado en la fase disuelta las concentraciones medias mínimas se observan en las muestras del sector fluvial, siempre inferiores a 85  $\mu\text{g/g}$ , y con variaciones poco significativas en los cuatro muestreos. Las mayores concentraciones se registran en las estaciones de la zona de mezcla donde los valores medios en todos los muestreos superan los 85  $\mu\text{g/g}$ . En este sector hay una mayor variabilidad de concentraciones entre estaciones y muestreos. Durante las campañas 1 y 4

(invierno y otoño), la distribución de concentraciones en este sector presentan un gradiente positivo aguas abajo, mostrando los valores más altos en la parte baja de la zona de mezcla (estación O-1) (Fig. 3B); esos máximos se desplazan aguas arriba durante el muestreo 2 (alcanzando en la estación O-2) y 1 (en la estación O-3). Este comportamiento coincide con el desplazamiento del proceso de neutralización del agua en este sector, así como se ha descrito anteriormente la neutralización se desplaza aguas arriba desde el muestreo 1 hasta el muestreo 3; para volver a situarse aguas abajo durante el otoño cuando los mayores volúmenes de aguas ácidas de origen fluvial alcanzan el estuario. Los máximos se producen siempre entre valores de pH de 5,98 y 7,75 y clorinidades superiores a 8 g/l (Fig. 2B). En el estuario marino, las concentraciones de REE en la MS disminuyen significativamente respecto de los máximos de la zona de mezcla (Fig. 3B).

#### 4. CONCLUSIONES

El comportamiento y distribución de REEs en el agua y MS del estuario del Odiel están sujetas a las condiciones hidroquímicas impuestas por la descarga fluvial procedente del drenaje ácido de mina y, muy especialmente, por el gradiente de salinidad y pH que se produce en el estuario durante los procesos de mezcla ácida y mezcla salina. De este análisis se desprenden las conclusiones:

1. Debido a las variaciones estacionales de los caudales del río Odiel al sistema, el proceso de neutralización de aguas ácidas se desplaza longitudinalmente hacia el exterior estuarino.
2. Las concentraciones disueltas de REEs son superiores en el sector fluvial estuarino y en otoño (206 µg/l) > verano > invierno > primavera, distribución similar a la observada en metales.
3. Por el contrario, las concentraciones de REEs de la MS en el sector fluvial son las mínimas detectadas en todo el sistema (inferiores a 85 µg/l) y sin variabilidad estacional.
4. La concentración en REEs en la MS de la zona de mezcla presenta un gradiente positivo aguas abajo, produciéndose un máximo de concentración coincidente con el desplazamiento estacional del proceso de neutralización. Así, durante el año hídrico en estudio, el máximo de REEs en MS en invierno aparece en la estación O3, en primavera en la estación O2, verano en estación O1 y en otoño, cuando los mayores volúmenes de aguas ácidas alcanzan el estuario, el máximo esta nuevamente en la estación O1.
5. En el sector marino del estuario, la distribución de REEs en el agua filtrada y en la MS muestra pequeñas diferencias entre estaciones.

#### 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

- Braungardt, C.B., Achterberg, E.P., Elbaz-Poulichet, F. and Morley, N.H. (2003). Metal Geochemistry in a mine-polluted estuarine system in Spain. *Applied Geochemistry*, 18, 1757-1771.
- Byrne, R.H and Sholkovitz, E.R. (1996). Marine Chemistry and Geochemistry of the Lanthanides. In: Chapter 158. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, 23, 158, 498-593.
- Carro, B., Borrego, J., López-González, N. y Lozano-Soria, O. (2006) Procesos de mezcla de un estuario afectado por drenaje de aguas ácidas (Ría de Huelva, España). *Geogaceta* 39, 111-114.
- Elbaz-Poulichet F. and Dupuy, C. (1999). Trace Metal and nutrient distribution in an extremely low pH (2.5) river-estuarine System, the Ria of Huelva (South-West Spain). *Applied Geochemistry*, 14, 1063-1072.
- Hoyle, J., Elderfield, H., Gledhill, A. and Greaves, M. (1984). The behaviour of the rare earth elements during mixing of river and sea waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48, 143-149.
- Lawrence, M.G. and Kamber, B.S. (2006). Rare Earth element and Yttrium variability in south east Queensland Waterways. *Marine Chemistry*, 100, 147-161.
- Leblanc, M., Morales, J. A., Borrego, J. and Elbaz-Poulichet, E. (2000). 4,500-Years-Old mining pollution in southwestern Spain: long-term implications for modern mining pollution. *Economic Geology*, 95, 655-662.
- Sholkovitz, E. (1992). Chemical evolution of rare earths elements: fractionation between colloidal and solution phases of filtered river water. *Earth and Planetary Science Letters*, 114, 77-84.
- Oliás, M., Nieto, J.M., Sarmiento, A.M., Cerón, J.C., Cánovas, C. (2004) Seasonal water quality variations in a river affected by acid mine drainage: the Odiel River (South West Spain) *Sci. Total Environ.*, 333, 267-281.
- Verplanck, P.L., Antweiler, R.C., Nordstrom, D.K. and Taylor, H.E. (2001) Standard reference water samples for rare earth element determinations. *Applied Geochemistry*, 16, 231-244.
- Verplanck, P.L., Nordstrom, D.K., Taylor, H.E. and Kimball, B.A. (2004). Rare Earth element partitioning between hydrous ferric oxides and acid mine water during iron oxidation. *Applied Geochemistry*, 19, 1339-1354.