

# Efecto del drenaje ácido sobre el fraccionamiento de tierras raras ligeras en sedimentos: un caso de estudio en el estuario de los ríos Tinto y Odiel

## *Acid drainage effect on light rare earth element fractionation in sediments: a case of study in the Tinto and Odiel estuary*

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

(1) Instituto Español de Oceanografía. Centro Oceanográfico de Málaga. C/ Puerto Pesquero s/n (Apdo. 285). 29640 Fuengirola, Málaga. España. [nieves.lopez@ma.ieo.es](mailto:nieves.lopez@ma.ieo.es)

(2) Departamento de Geología. Facultad de Ciencias Experimentales. Universidad de Huelva. Avda. Tres de Marzo s/n. 21071 Huelva. España

### Abstract

The effect of acid drainage on light rare earth elements (LREE) has been studied in the estuarine sediment of the Tinto and Odiel system, where the fluvial and marine water mixing cause an important pH and chlorinity gradient inside. Due to the high influence of pH over the LREE partitioning from dissolved to particulate phases, an anomalous behaviour has been found on La content in these sediments. Large removal of LREE takes place at low chlorinity zones in unaffected estuaries, but in the studied system this natural process is moved out the outer zones of the estuary. So, the relative La depletion in the estuarine mixing zone is due to the low pH values (< 6) that prevents LREE removal in low chlorinity zones. Once the acid neutralization (pH ~ 7) occurs, some La enrichment can be observed in sediments of the marine estuary.

**Palabras clave:** fraccionamiento, tierras raras ligeras, sedimentos estuarinos, drenaje ácido

**Key words:** light rare earth fractionation, estuarine sediments, acid drainage

## 1. INTRODUCCIÓN Y LOCALIZACIÓN

La mayoría de los estudios de transferencia de tierras raras (REE) entre el agua y la materia en suspensión han sido realizados en ríos y estuarios (Elderfield *et al.*, 1990; Sholkovitz, 1995; Elbaz-Poulichet y Dupuy, 1999; Sholkovitz y Szymczak, 2000; Lawrence y Kamber, 2006), ya que la mezcla de aguas de diferente naturaleza tiene una influencia importante sobre los procesos de fraccionamiento de dichos elementos. Sin embargo, existen muy pocos trabajos que analicen el resultado de los procesos de transferencia de REE sobre los sedimentos en sistemas estuarinos (Ramesh *et al.*, 1999; Borrego *et al.*, 2005).

El estuario de los ríos Tinto y Odiel se localiza en el sector central de la costa de Huelva (SO de la Península Ibérica, Fig. 1). La cuenca de drenaje sobre la que se desarrolla este sistema, se sitúa sobre los materiales de la Faja Pirítica Ibérica, donde se encuentra una de las mayores provincias metalogénicas del mundo (Leistel *et al.*, 1998), y los sedimentos terciarios de la cuenca del Guadalquivir. Como consecuencia de los procesos de alteración natural de los sulfuros masivos que constituyen la cuenca de drenaje de los ríos Tinto y Odiel, y de la intensa explotación minera que han sufrido estos materiales desde hace más de 5000 años BC (Davis *et al.*, 2000), las aguas de ambos sistemas fluviales presentan una gran acidez (pH <3) y un alto contenido en sulfatos, Fe y metales pesados.

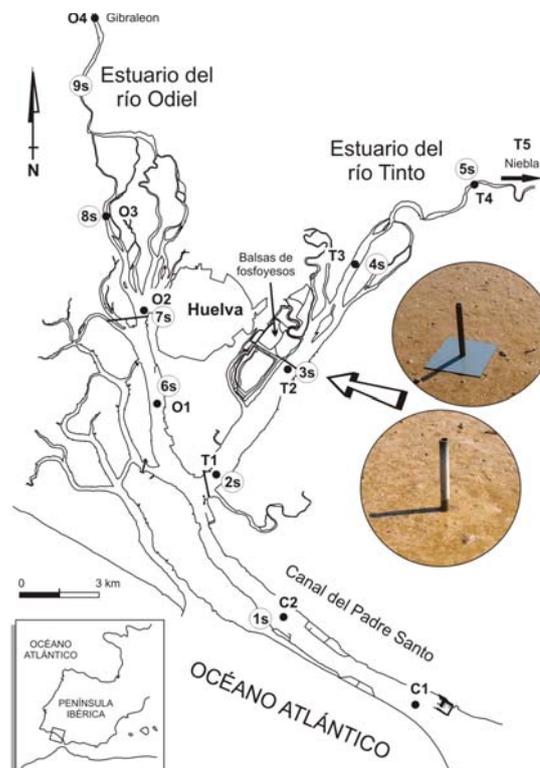


Fig. 1. Localización de las trampas de sedimento (círculos) y los puntos de medida de pH y clorinidad (puntos negros).

El objetivo de este trabajo es analizar cómo afectan los procesos de drenaje ácido al fraccionamiento de REE ligeras en los sedimentos del estuario de los ríos Tinto y Odiel.

## 2. MUESTREO Y METODOLOGÍA

Las muestras de sedimento se han recogido en trampas de sedimentos de PVC de 50 cm<sup>2</sup> de superficie que han sido distribuidas en 9 puntos a lo largo de la zona intermareal (Fig. 1). Para este trabajo, se ha recogido el sedimento óxico superficial depositado desde diciembre de 2003 hasta febrero de 2004, periodo de tiempo durante el cual se han medido el pH (pH-metro Crison) y la clorinidad (cromatografía iónica, SCI-Universidad de Huelva) en estaciones contiguas a las trampas de sedimento.

La concentración de REE en los sedimentos, se ha realizado una extracción total mediante la combinación de 4 ácidos (HF, HClO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> y HCl) y un análisis por ICP/MS en los laboratorios Actlabs Ltd (Canadá).

## 3. RESULTADOS Y DISCUSION

### 3.1. Zonación hidroquímica del estuario

Se ha establecido la zonación del estuario basada en la combinación de los gradientes de clorinidad (Cl) y pH, que han permitido diferenciar varias zonas. Las zonas son:

- Estuario marino, que coincide con el Canal del Padre Santo o zona de confluencia de los estuarios del Tinto y Odiel. A lo largo de esta zona el pH se mantiene por encima de 7,5 mientras que la Cl varía entre 14,5 y 9,0 g l<sup>-1</sup>.
- Zona de mezcla estuarina, donde se produce un importante gradiente longitudinal con descensos desde 7,5 hasta 4,5 en el pH, y desde 9,5 hasta menos de 3,0 g l<sup>-1</sup> en la Cl.
- Estuario fluvial, con una fuerte dependencia de los aportes fluviales. Por tanto, se diferencia la zona correspondiente al estuario del río Tinto, donde el pH puede alcanzar valores de 3, y la zona del estuario del río Odiel con pH de hasta 4,2. En ambos casos la Cl permanece casi constante, con valores de 2,0 g l<sup>-1</sup>.

### 3.2. Fraccionamiento de REE

Para estudiar cómo afectan las condiciones hidroquímicas del estuario al fraccionamiento de REE, se han utilizado las concentraciones de La, Gd e Yb (Tabla I), como representantes de las REE ligeras (LREE), medias (MREE) y pesadas (HREE), respectivamente. Como miembros fluviales extremos del sistema, se han seleccionado las muestras 9s (Odiel) y 5s (Tinto), ya que se asume que en estos sedimentos no se produce fraccionamiento de REE debido a que dichos elementos se comportan de manera conservativa a pH = 3-4.

Para el sedimento del miembro extremo del estuario del Odiel se ha calculado una relación La:Gd:Yb de 7:2:1. Si no hubiera fraccionamiento de REE, esta relación permanecería constante a lo largo del sistema, sin embargo, se observa una evolución

Trampa de sedimento	Arcilla	Limo	Arena	La	Gd	Yb
1s	7,40	30,47	62,13	18,84	3,73	1,66
2s	26,61	58,83	14,56	10,40	4,88	2,81
3s	23,97	63,20	12,83	8,50	3,14	1,81
4s	22,22	52,63	25,15	3,34	2,16	1,60
5s	15,62	43,33	41,05	11,75	2,75	1,30
6s	11,23	50,26	38,51	30,12	7,71	3,66
7s	12,37	46,62	41,01	5,13	3,99	2,46
8s	9,83	41,24	48,93	8,94	3,17	1,94
9s	5,90	22,47	71,63	12,86	3,56	1,92

Tabla I. Características sedimentarias (% en volumen) y concentración en las REE seleccionadas (ppm) para los sedimentos del estuario.

longitudinal en la concentración absoluta de REE y un comportamiento diferente para cada grupo de REE. En la Fig. 2A, se puede observar como la evolución de La es claramente diferente de la de Gd e Yb, que varían de forma casi paralela. La concentración de estos dos últimos elementos permanece casi constante desde la zona interna del estuario hasta el final de la zona de mezcla estuarina en el punto 7s (pH de 5,7 y Cl de 5,7 g l<sup>-1</sup>), donde ambos sufren un ligero aumento para luego volver a descender hacia el estuario marino. Sin embargo, la concentración de La experimenta un continuo descenso a lo largo de la misma zona de mezcla, estimándose una pérdida relativa del 22% (8s) al 65% (7s). Este empobrecimiento en La refleja la mayor afinidad de las LREE a permanecer en la fase disuelta cuando el pH <6, mientras que las HREE muestran una mayor afinidad por la fase sólida (Verplanck *et al.*, 2004). Este comportamiento es anómalo en relación a lo que ocurre en otros sistemas no afectados por drenaje ácido, donde las LREE son extraídas de la solución en las zonas de baja clorinidad, al comienzo de la zona de mezcla estuarina (Sholkovitz y Szymczak, 2000; Lawrence y Lamber, 2006). Como consecuencia de la neutralización ácida (pH ~ 7) que tiene lugar aguas abajo, se produce una transferencia de LREE desde la fase disuelta a la particulada, observándose un enriquecimiento en La del 8% (6s) al 39% (1s) en los sedimentos de la zona más externa del estuario. Este proceso también afecta a las MREE y HREE, pero en mucha menor extensión.

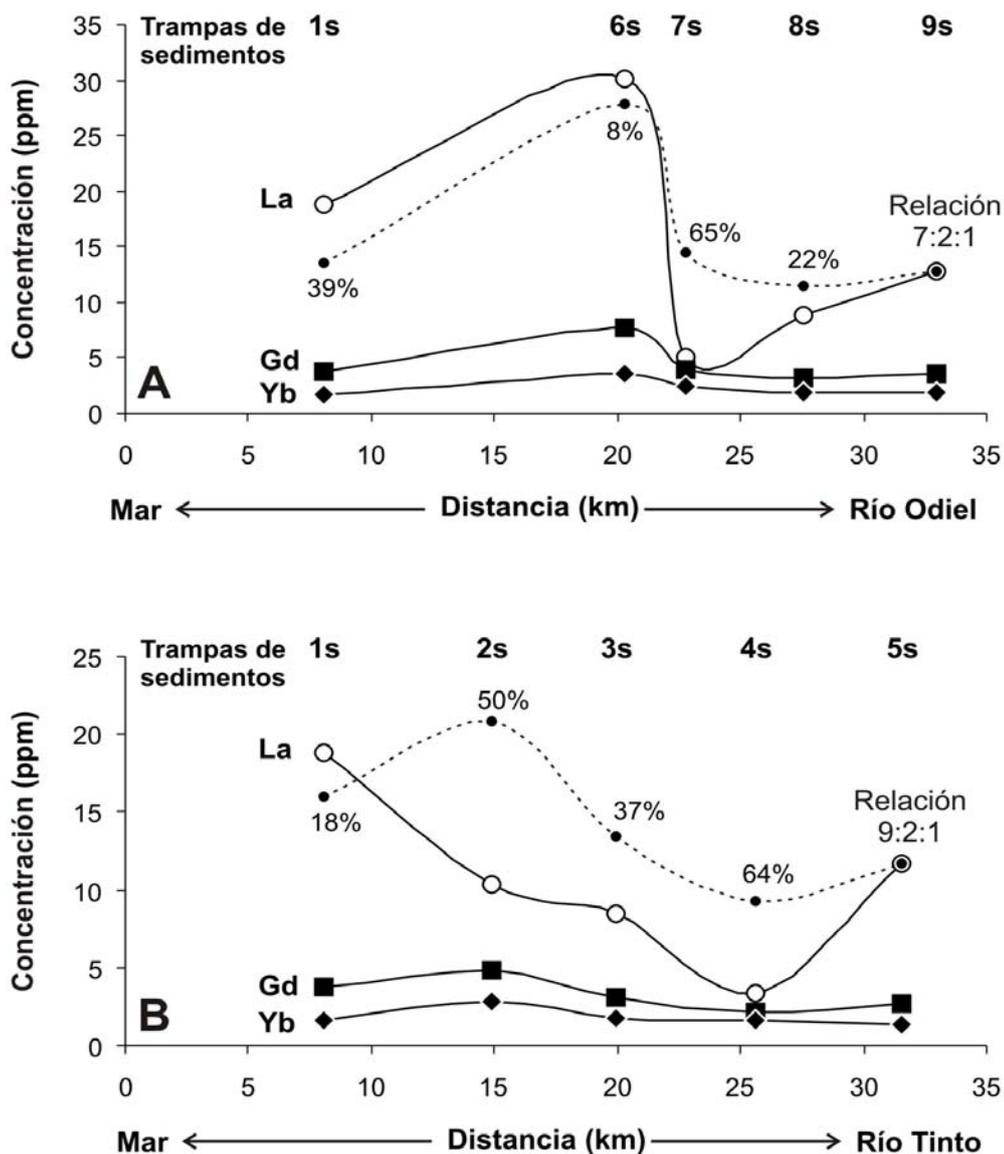


Fig. 2. Evolución longitudinal de la concentración absoluta de La, Gd e Yb (línea sólida) en los sedimentos. La concentración estimada de La (línea punteada) se ha calculado suponiendo que no se produce ningún fraccionamiento desde el miembro fluvial extremo. A) estuario del Odiel, y B) estuario del Tinto.

De forma similar, en el estuario del río Tinto se ha estimado una relación La:Gd:Yb para el miembro extremo estuarino de 9:2:1 (Fig. 2B). Esta relación es ligeramente diferente a la del estuario del Odiel no solo por la diferencia entre los materiales de las cuencas de drenaje de ambos ríos, sino también porque en el sedimento se ha depositado en unas condiciones ácidas más extremas ( $\text{pH} \sim 3$ ). Al igual que en el estuario del río Odiel, la evolución de la concentración de Gd e Yb en los sedimentos permanece relativamente paralela a lo largo del sistema, aumentando desde el estuario fluvial hasta el estuario marino, donde se detecta una disminución en el contenido de ambos elementos. Por otro lado, el La se encuentra empobrecido en los sedimentos desde el estuario fluvial hasta el marino, respecto del

valor inicial. A pesar de que se observa un aumento progresivo en la concentración absoluta de La desde la zona de mezcla (punto 4s,  $\text{pH}$  de 5,2 y  $\text{Cl}$  de  $4,6 \text{ g l}^{-1}$ ) hasta el estuario marino, su concentración es inferior al que le correspondería si no existiera fraccionamiento de REE en los sedimentos. Se ha estimado que el empobrecimiento en La varía desde un 64% (4s) hasta un 50% (2s), siendo menos acusada en 3s (37%) debido a la influencia de aguas enriquecidas en LREE procedentes de las balsas de fosfoyesos (Borrego *et al.*, 2004). En el caso del estuario del Tinto, la neutralización ácida no se produce en canal principal de la zona de mezcla estuarina, sino que tiene lugar aguas abajo, en el estuario marino. Esto se debe a que el  $\text{pH}$  se mantienen por debajo de 6 debido no sólo a la mayor

acidez de las aguas fluviales, sino también al menor volumen de prisma de marea involucrado en los procesos de mezcla (Borrego *et al.*, 2004). Por esta razón, el enriquecimiento en La de los sedimentos no se detecta hasta alcanzar el estuario marino (trampa 1s), donde se estima en un 18% con respecto al valor que le correspondería si no hubiera fraccionamiento de REE desde la muestra del estuario fluvial.

#### 4. CONCLUSIONES

El comportamiento anómalo de las REE en el estuario de los ríos Tinto y Odiel está muy influenciado por la extremada acidez (pH <3) de las aguas fluviales de ambos ríos, de tal forma que los procesos de fraccionamiento de REE se ven desplazados hacia zonas más externas, en comparación con lo que cabe esperar para sistemas no afectados por drenaje ácido. Durante la mezcla de aguas en el interior del estuario, se produce un importante gradiente en las condiciones hidroquímicas (pH y Cl) como consecuencia de la combinación de procesos de dilución salina del agua de mar y de neutralización ácida de las aguas fluviales. Este doble efecto ocasiona importantes variaciones en el fraccionamiento de REE que se refleja en los procesos de transferencia desde la fase disuelta a la particulada (sedimentos).

El diferente comportamiento observado para las REE ligeras (La), medias (Gd) y pesadas (Yb), está directamente relacionado con los cambios en las características hidroquímicas del sistema. De esta forma, los sedimentos depositados en el estuario interno (pH ~ 4,5 y Cl ~ 3 g l<sup>-1</sup>) muestran un empobrecimiento relativo en La, como consecuencia del importante efecto que ejerce el pH sobre la transferencia de LREE en la zona de mezcla estuarina. Los bajos valores de pH (<6) evitan la extracción de LREE desde la fase disuelta a la particulada en zonas de baja clorinidad, mientras que en otros sistemas no afectados por drenaje ácido, es al comienzo de la zona de mezcla donde tiene lugar esta transferencia. Por tanto, hasta que no se produce la neutralización ácida (pH ~ 7) de las aguas del estuario, no tiene lugar la transferencia preferente de LREE hacia la fase particulada, detectándose entonces un enriquecimiento relativo del contenido en La en los sedimentos de la zona externa.

#### Agradecimientos

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

#### REFERENCIAS

- Borrego, J., López-González, N., Carro, B. and Lozano-Soria, O. (2004) Origin of the anomalies in light and Middle REE in sediments of an Estuary affected by Phosphogypsum Wastes (SW Spain). *Marine Pollution Bulletin*, 49, 1045–1053.
- Borrego, J., López-González, N., Carro, B. and Lozano-Soria, O. (2005). Origin of the anomalies in light and Middle REE in sediments of an Estuary affected by Phosphogypsum Wastes (SW Spain). *Journal of Geochemical Exploration*, 86, 119-129.
- Bozau, E., Leblanc, M., Seidel, J.L. and Stärk, H.J. (2004) Light Rare Earth Elements enrichment in an acidic mine lake (Lusatia, Germany). *Applied Geochemistry*, 19, 261-271.
- Davis, R.A., Welty, A.T., Borrego, J., Morales, J.A., Pendón, J.G. y Ryan, J.G. (2000). Rio Tinto Estuary (Spain): 5000 years of pollution. *Environmental Geology*, 39, 1107-1116.
- 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.
- Elderfield, H., Upstill-Goddard, R. and Sholkovitz, E.R. (1990). The rare earth elements in rivers, estuaries, and coastal seas and their significance to the composition of ocean waters. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 54, 971-991.
- Ramesh, R., Ramanathan, A.L., James, R.A., Subramanian, V., Jacobsen, S.B. and Holland, H.D. (1999). Rare earth elements and heavy metal distribution in estuarine sediments of east coast of India *Hydrobiologia*, 397, 89-99.
- Sholkovitz, E.R. (1995). The aquatic chemistry of rare earth elements in rivers and estuaries. *Aquatic Geochemistry*, 1, 1-34.
- Sholkovitz, E.R. and Szymczak, R. (2000). The estuarine chemistry of rare earth elements: comparison of the Amazon, Fly, Sepik and the Gulf of Papua systems. *Earth and Planetary Science Letters*, 179, 299-309.
- 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.