

Análisis de los contenidos de tierras raras en el acuífero aluvial del río Guadamar

Analysis of rare earth element contents in the Guadamar river alluvial aquifer

M. Olías ⁽¹⁾, J.C. Cerón ⁽¹⁾, J. de la Rosa ⁽²⁾ y I. Fernández ⁽¹⁾

⁽¹⁾ Departamento de Geodinámica y Paleontología. Universidad de Huelva. Campus 'El Carmen'. 21071 Huelva. manuel.olias@dgyp.uhu.es, ceron@uhu.es, infernan@uhu.es

⁽²⁾ Departamento de Geología. Universidad de Huelva. Campus 'El Carmen'. 21071 Huelva. jesus@uhu.es

ABSTRACT

In this study the contents and normalized patterns of rare earth elements (REE) in the alluvial aquifer of the Guadamar river are analyzed. The maximum concentrations appear next to the Aznalcóllar mining zone, in an area with low pH values and high concentrations of sulfates and trace metals (Cd, Cu, Co, Ni, Pb and Zn). The high REE contents are relation to the decrease of surface adsorption processes in acid conditions. The normalized patterns with respect to NASC (North American Shale Composite; Taylor and McLennan, 1985) of most contaminated wells show an enrichment in the middle rare earth elements (MREE) over the light (LREE) and heavy ones (HREE), the typical one of acid waters.

Key words: Rare Earth Elements (REE), groundwater, Guadamar river, Acid mine drainage, pollution.

Geogaceta, 37 (2005), 123-126
ISSN:0213683X

Introducción

En abril de 1998 el río Guadamar sufrió el vertido de 2 hm³ de lodos y 4 hm³ de aguas ácidas, debido a la rotura de la balsa minera de Aznalcóllar. El río se desbordó, desplazándose la contaminación a través de una estrecha franja de más de 60 km de largo por una anchura media de 500 m. Los lodos estaban compuestos fundamentalmente de piritita y cantidades menores de galena, esfalerita, calcopirita, arsenopirita y otros sulfuros. El vertido produjo un gran desastre ecológico en el río Guadamar y zonas cercanas al Parque Nacional de Doñana, uno de los humedales más importantes de Europa.

Las tierras raras (REE) son una serie de elementos que comprende la serie de los lantánidos y los actínidos. Sin embargo, el acrónimo REE se suele utilizar en Geoquímica como sinónimo de la serie lantánida; en adelante, en este trabajo, se utilizará con esta última acepción.

Todas las REE son trivalentes y tienen un comportamiento geoquímico similar, aunque Ce y Eu pueden tener valencia 4+ y 2+, respectivamente, lo que les confiere propiedades diferentes al resto dependiendo del potencial redox. Otra particularidad que posee esta serie de elementos es que a mayor número atómico presentan un radio iónico menor (la llamada contracción lantánida).

Estos elementos han sido utilizados ampliamente como trazadores en estudios petrogenéticos y en el análisis de los procesos geoquímicos del agua marina y aguas continentales superficiales (Brookins, 1989). Otro interés de su estudio radica en que tienen la misma valencia y un radio iónico similar al de los actínidos trivalentes que se producen como resultado de las reacciones nucleares, de forma que pueden ser utilizadas para predecir el comportamiento de éstos en el medio subterráneo (Stille *et al.*, 2003).

Los estudios del comportamiento de las tierras raras en aguas subterráneas son más escasos, aunque desde hace una decena de años existe un interés creciente con diferentes perspectivas: su comportamiento conservativo que, en algunas circunstancias, las hace buenos trazadores del origen y movimiento de las aguas subterráneas (Johannesson *et al.*, 1997), el análisis de las reacciones entre el agua y el medio subterráneo (Dia *et al.*, 2000) y su aplicación al estudio de las aguas subterráneas ácidas (Leybourne *et al.*, 2000; Worrall y Pearson, 2001).

En este trabajo se analiza la concentración y patrones normalizados respecto a NASC (Taylor y McLennan, 1985) de las tierras raras en el acuífero del río Guadamar, afectado por el drenaje ácido de la mina de Aznalcóllar.

Marco hidrogeológico

La zona estudiada se encuentra en el suroeste de España, entre las provincias de Sevilla y Huelva (Fig. 1). El río Guadamar nace en la parte más occidental de Sierra Morena y se dirige hacia el sur, hasta desembocar en el río Guadalquivir en la zona del Parque Nacional de Doñana.

Las rocas que afloran en el norte de su cuenca (Fig. 1) son materiales metamórficos paleozoicos de la zona Surportuguesa del Macizo Ibérico, con predominio de pizarras y rocas subvolcánicas del batolito de la Sierra Norte de Sevilla. Sobre ellos se depositan discordantemente conglomerados y calcarenitas del Mioceno superior, margas azules de edad Mioceno superior-Plioceno inferior, limos arenosos de edad Plioceno Medio, arenas de edad Pliocuatnario y arcillas de marismas de edad Holoceno. Finalmente, sobre todos ellos se disponen los depósitos aluviales del río Guadamar.

Desde el punto de vista hidrogeológico, los materiales permeables que afloran en el área son los conglomerados y calcarenitas del Mioceno Superior, confinados hacia el sur por los depósitos de margas azules, que forman el acuífero Niebla-Posadas y las arenas del Pliocuatnario consti-

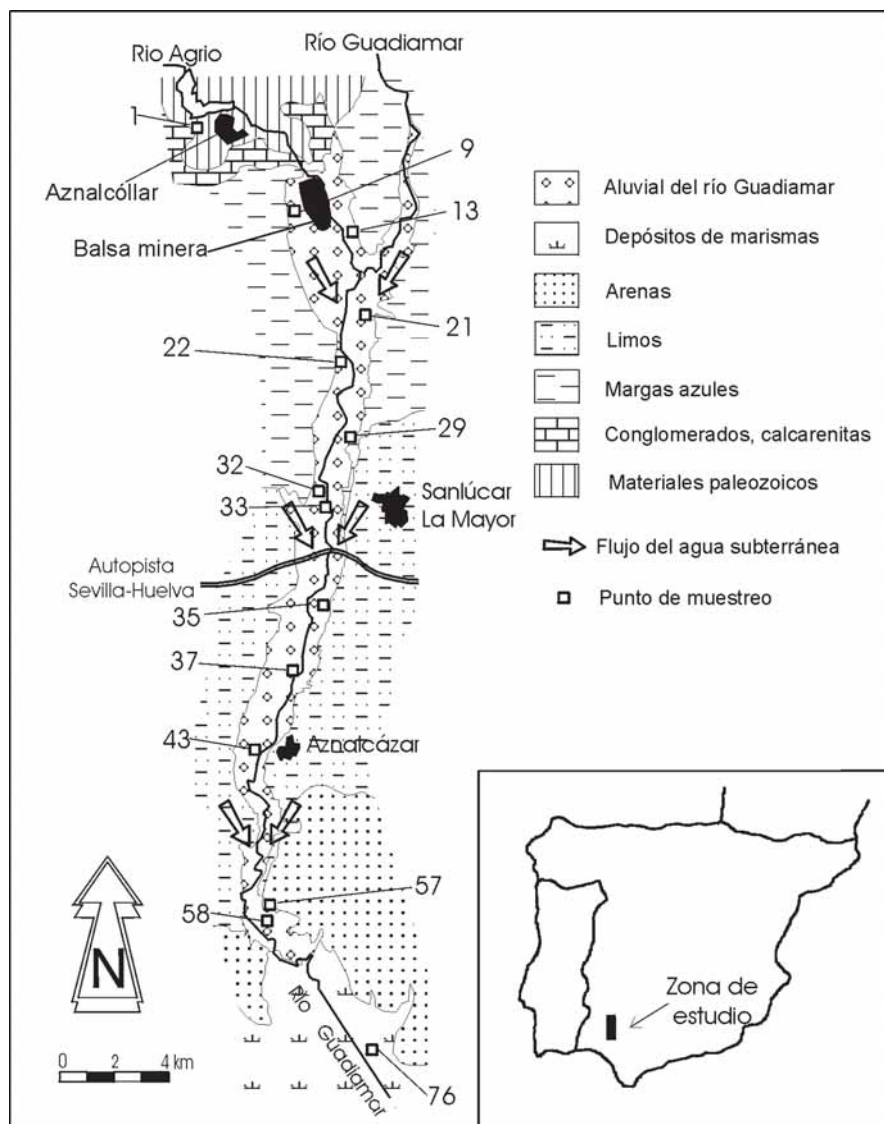


Fig. 1.- Mapa geológico de la zona estudiada y localización de los puntos de muestreo.

Fig. 1.- Geological map of the studied area showing the location of the sampling points.

tuyen el acuífero Almonte-Marismas en la margen derecha del río Guadamar y el acuífero Aljarafe en su margen izquierda.

En cuanto al acuífero aluvial del río Guadamar, su recarga proviene de la infiltración de las precipitaciones y de las aportaciones de los acuíferos Almonte-Marismas y Aljarafe; las descargas se producen fundamentalmente por salidas al río y bombeos. El flujo del agua subterránea es principalmente de norte a sur y desde ambas márgenes hacia el río Guadamar (Fig. 1). El espesor del acuífero varía entre algunos metros a decenas de metros; la conductividad hidráulica está comprendida entre 10 y 400 m/día y el coeficiente de almacenamiento oscila entre 0,08 y 0,23 (Ayora *et al.*, 2001).

Metodología

En septiembre de 2003 se realizó un muestreo en 14 pozos y sondeos situados a lo largo del río Guadamar (Fig. 1). En campo se determinaron temperatura, pH, conductividad eléctrica y potencial redox. Las muestras fueron filtradas, conservadas en frío, y la destinada al análisis de cationes fue acidificada con HNO₃ suprapuro Merck hasta pH menor de 2. Los análisis fueron realizados en los laboratorios de los Servicios Centrales de I + D de la Universidad de Huelva.

Los elementos Ca, Mg, Na, K, Al, Fe y Mn se determinaron mediante espectrometría de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (OES-ICP), marca Jobin Yvon (JY ULTIMA 2). Los estándares multielementales de calibración fueron realizados a partir de patrones individuales certificados (SCP SCIENCE).

Mediante ICP-MS (HP4500) se determinaron las REE: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb y Lu y también los siguientes elementos minoritarios y trazas: As, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Li, Nb, Ni, Pb, Rb, Sc, Sr, Ta, Th, U, V, Y, Zn y Zr. Se utilizó una calibración externa con soluciones multielementales SPEX® 1, SPEX® 2 y SPEX® 4 de blanco, 1 mg/L, 10 mg/L y 50 mg/L. Durante las determinaciones se incluyó periódicamente entre las muestras una solución monitor de 10 mg/L para controlar la evolución de la señal durante la ejecución de la secuencia y, en su caso, corregir la deriva del equipo.

La determinación de aniones (excepto bicarbonatos) se realizó mediante cromatografía líquida de alta resolución

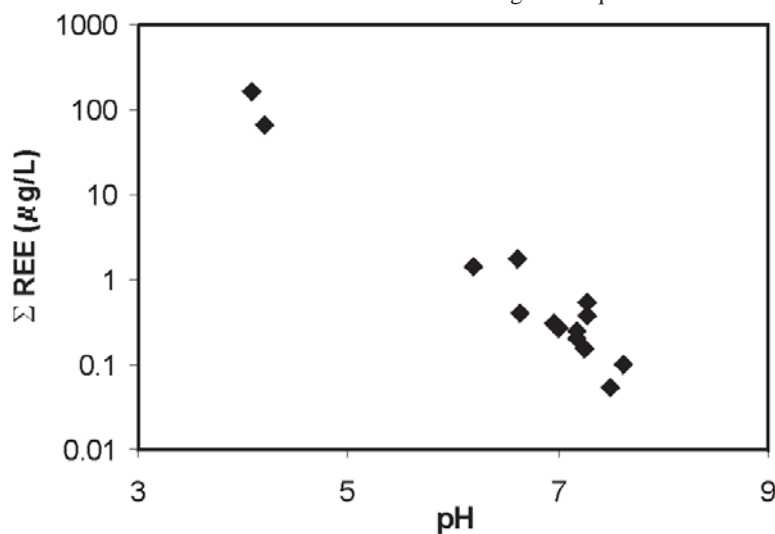


Fig. 2.- Relación entre el pH y la concentración total de tierras raras (ΣREE).

Fig. 2.- Relationship between pH and total rare element concentration (ΣREE).

| | 1 | 9 | 13 | 21 | 22 | 29 | 32 | 33 | 35 | 37 | 43 | 57 | 58 | 76 |
|--------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| T (°C) | 21,8 | 22,5 | 25,0 | 21,3 | 21,3 | 21,2 | 20,7 | 22,0 | 19,6 | 18,9 | 18,5 | 20,5 | 20,2 | 21,0 |
| Eh (mV) | 396 | 427 | 524 | 408 | 606 | 420 | 466 | 431 | 416 | 417 | 428 | 439 | 408 | 210 |
| pH | 7,26 | 7,18 | 4,21 | 6,20 | 4,08 | 6,97 | 6,64 | 6,62 | 7,02 | 7,28 | 7,50 | 7,27 | 7,19 | 7,63 |
| C.E. (µS/cm) | 498 | 1990 | 1120 | 1670 | 2130 | 1406 | 1515 | 1802 | 2120 | 2010 | 1060 | 1112 | 1596 | 2120 |
| Cl (mg/L) | 29 | 132 | 69 | 113 | 48 | 114 | 152 | 88 | 104 | 131 | 66 | 110 | 157 | 401 |
| SO ₄ ²⁻ (mg/L) | 37 | 645 | 429 | 478 | 1263 | 148 | 117 | 715 | 700 | 521 | 112 | 47 | 264 | 82 |
| HCO ₃ ⁻ (mg/L) | 166 | 156 | 0 | 295 | 0 | 381 | 174 | 108 | 349 | 363 | 335 | 373 | 399 | 400 |
| NO ₃ ⁻ (mg/L) | 21 | 17 | 74 | 14 | 2 | 81 | 296 | 17 | 26 | 41 | 37 | 89 | 23 | 1 |
| Ca ²⁺ (mg/L) | 63 | 253 | 124 | 234 | 404 | 148 | 139 | 232 | 337 | 239 | 128 | 75 | 160 | 30 |
| Mg ²⁺ (mg/L) | 9 | 77 | 32 | 54 | 62 | 48 | 61 | 41 | 75 | 74 | 32 | 44 | 50 | 32 |
| Na ⁺ (mg/L) | 24 | 86 | 34 | 67 | 30 | 76 | 71 | 37 | 78 | 83 | 50 | 91 | 100 | 360 |
| K ⁺ (mg/L) | 2,2 | 7,7 | 2,0 | 3,4 | 8,1 | 5,1 | 2,1 | 2,5 | 6,0 | 4,9 | 7,4 | 1,4 | 5,3 | 18,0 |
| SiO ₂ (mg/L) | 18,5 | 13,2 | 22,8 | 26,7 | 53,7 | 16,8 | 41,1 | 13,0 | 17,8 | 18,6 | 25,2 | 51,0 | 23,7 | 17,9 |
| Al (µg/L) | <10 | <10 | 2336 | <10 | 17940 | <10 | 20 | <10 | <10 | <10 | <10 | 60 | <10 | <10 |
| As (µg/L) | 0,47 | 8,17 | 0,42 | 0,70 | 0,53 | 0,90 | 0,85 | 4,50 | 1,05 | 0,94 | 0,79 | 1,57 | 1,15 | 2,33 |
| Cd (µg/L) | 0,2 | 1,9 | 11,6 | 0,5 | 27,7 | 0,5 | 0,4 | 4,4 | 0,4 | 0,6 | 0,2 | 0,2 | 0,3 | 0,2 |
| Co (µg/L) | <0,01 | 1,41 | 11,42 | 0,43 | 61,68 | 0,01 | 0,09 | 2,31 | 0,02 | 0,14 | <0,01 | 0,15 | 0,13 | <0,01 |
| Cu (µg/L) | 10,3 | 22,8 | 297,3 | 10,0 | 309,7 | 6,5 | 12,5 | 19,6 | 8,3 | 7,9 | 3,4 | 19,5 | 9,3 | 23,0 |
| Fe (µg/L) | <10 | 40 | <10 | <10 | 4436 | <10 | 201 | <10 | <10 | 20 | <10 | 181 | <10 | 1218 |
| Mn (µg/L) | <10 | 638 | 1278 | 400 | 6714 | <10 | <10 | 160 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | 40 |
| Ni (µg/L) | 4,9 | 8,9 | 26,2 | 1,6 | 66,3 | 1,2 | 2,6 | 7,1 | 2,2 | 1,6 | 1,2 | 7,6 | 3,5 | 1,1 |
| Pb (µg/L) | 0,90 | 0,59 | 29,99 | <0,01 | 62,86 | <0,01 | 5,50 | 1,21 | 1,60 | 0,01 | <0,01 | 15,84 | 1,00 | 1,91 |
| Zn (µg/L) | 35 | 429 | 2064 | 37 | 3272 | 58 | 61 | 304 | 9 | 11 | 13 | 73 | 43 | 8 |
| La (µg/L) | 0,06 | 0,06 | 12,25 | 0,37 | 27,73 | 0,12 | 0,15 | 0,66 | 0,13 | 0,12 | 0,01 | 0,17 | 0,10 | 0,04 |
| Ce (µg/L) | 0,06 | 0,09 | 23,90 | 0,60 | 56,99 | 0,13 | 0,16 | 0,65 | 0,09 | 0,16 | 0,03 | 0,25 | 0,11 | 0,05 |
| Pr (µg/L) | <0,01 | <0,01 | 3,40 | 0,05 | 7,72 | <0,01 | <0,01 | 0,05 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | 0,01 | <0,01 | <0,01 |
| Nd (µg/L) | 0,03 | 0,04 | 14,34 | 0,27 | 32,26 | 0,06 | 0,09 | 0,27 | 0,05 | 0,09 | 0,01 | 0,11 | 0,05 | 0,01 |
| Sm (µg/L) | <0,01 | <0,01 | 3,19 | 0,03 | 7,21 | <0,01 | <0,01 | 0,02 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 |
| Eu (µg/L) | <0,01 | <0,01 | 0,66 | <0,01 | 1,69 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 |
| Gd (µg/L) | <0,01 | <0,01 | 3,80 | 0,04 | 8,38 | <0,01 | <0,01 | 0,04 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 |
| Tb (µg/L) | <0,01 | <0,01 | 0,49 | <0,01 | 1,19 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 |
| Dy (µg/L) | <0,01 | <0,01 | 2,79 | 0,02 | 6,79 | <0,01 | <0,01 | 0,02 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 |
| Ho (µg/L) | <0,01 | <0,01 | 0,49 | <0,01 | 1,27 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 |
| Er (µg/L) | <0,01 | <0,01 | 1,23 | <0,01 | 3,22 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 |
| Tm (µg/L) | <0,01 | <0,01 | 0,13 | <0,01 | 0,39 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 |
| Yb (µg/L) | <0,01 | <0,01 | 0,85 | <0,01 | 2,29 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 |
| Lu (µg/L) | <0,01 | <0,01 | 0,10 | <0,01 | 0,31 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 |

Tabla I.- Valores de los parámetros de campo, iones mayoritarios, algunos elementos traza de interés y REE.

Table I.- Values of field parameters, major ions, some selected trace elements and REE.

(HPLC). Los bicarbonatos se analizaron mediante valoración volumétrica, dentro de las 24 horas siguientes a la toma de muestra.

Resultados y discusión

Los resultados obtenidos se exponen en la tabla I. Las aguas de la zona norte, antes de su paso por la zona minera, son muy poco mineralizadas, con facies bicarbonatadas cálcicas (punto 1). Hacia la zona de marismas, al sur, las aguas son cloruradas sódicas (punto 76). El aluvial del río Agrio está afectado por los drenajes ácidos producidos por la minería de sulfuros (puntos 13 y 22); las aguas son muy mineralizadas (con valores de la conductividad eléctrica superiores a 2000 mS/cm) y además de sulfatos (con concentraciones superiores a 1000 mg/L), presentan bajos valores de pH (en torno a 4) y elevados contenidos de metales pesados. Más información sobre la hidroquímica del acuífero aluvial del río Guadiamar

se puede encontrar en Manzano *et al.* (1999) y Fernández *et al.* (2004).

Respecto a las REE sólo se encuentran en concentraciones por encima del

mg/L en los dos puntos fuertemente afectados por el drenaje ácido de mina (13 y 22); en los puntos 21 y 33 la concentración total de tierras raras es ligeramente superior a 1 mg/L. En el resto de los puntos se hallan en concentraciones inferiores, sobretudo en la parte sur de la zona estudiada donde se encuentran los menores contenidos, a menudo por debajo del límite de detección (Tabla I).

La distribución espacial de las tierras raras parece indicar que sus concentraciones no se deben al vertido de abril de 1998, ya que no coinciden con la zona ocupada por los lodos y aguas ácidas, sino más bien a la existencia de una contaminación minera en el río Agrio previa al vertido (Cabrera *et al.*, 1984).

El principal factor que controla los contenidos de tierras raras es el pH (Fig. 2); la concentración de las tierras raras aumenta de forma logarítmica con el descenso del pH (Leybourne *et al.*, 2000; Aström, 2001).

La zona con bajos pH presenta, además de elevadas concentraciones de REE, altos contenidos en sulfatos, Al, Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb y Zn (Tabla I), procedentes de la oxidación de los sulfuros polimetálicos que acompañan a la pirita. Estos metales tienen un comportamiento similar a las REE (Fig. 3), pues su concentración también está controlada por el pH.

En la figura 4 se muestran los resultados obtenidos, normalizados en relación a NASC (Taylor y McLennan, 1985). Los modelos de distribución de las tierras raras son similares en las muestras con mayor contenido en REE (muestras 13 y 22), observándose un enriquecimiento de

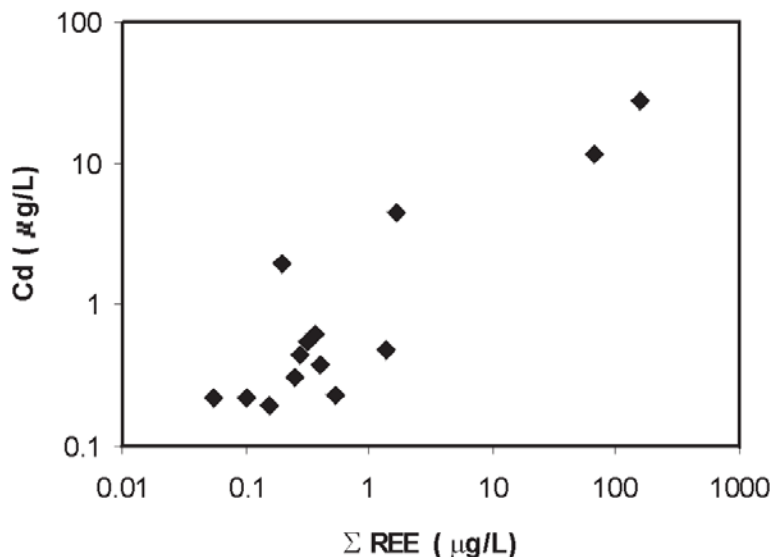


Fig. 3.- Relación entre la concentración total de tierras raras (SREE) y Cd.

Fig. 3.- Relationship between total rare element concentration (SREE) and Cd.

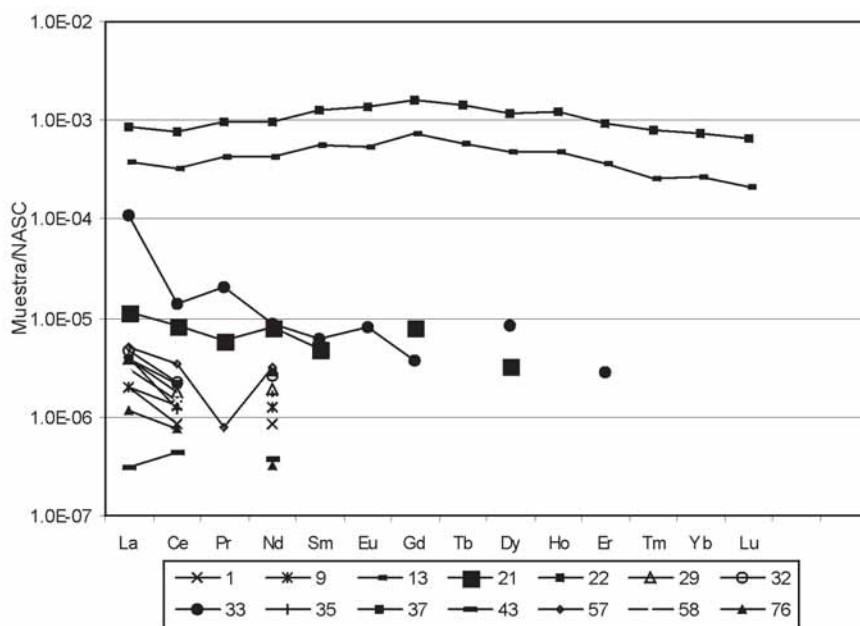


Fig 4.- Patrones de las tierras raras normalizados respecto a NASC.

Fig. 4.- Rare earth element patterns normalized to NASC.

las tierras raras medias (MREE) sobre las ligeras (LREE) y pesadas (HREE). Este patrón de distribución de las REE es típico de las aguas ácidas, aunque el origen de esta forma convexa aún no se conoce con claridad (Gimeno *et al.*, 2000; Leybourne *et al.*, 2000; Worrall y Pearson, 2001).

Por otro lado, los puntos con menores concentraciones de tierras raras (1, 9, 18, 24, 33 y 35) muestran un patrón de distribución muy diferente (Fig. 4), si bien en muchos casos no están bien definidos porque los valores de MREE, y sobre todo de HREE, están por debajo del límite de detección. No obstante se aprecia un fraccionamiento con mayores concentraciones de LREE y menores de HREE.

Conclusiones

La distribución espacial de la concentración total de tierras raras muestra un máximo situado en el aluvial del río Agrío, donde se tienen bajos valores de pH y elevadas concentraciones de

sulfatos, Al, Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb y Zn. Esta distribución no coincide con la zona ocupada por los lodos y las aguas ácidas del vertido de 1998, por lo que la distribución de REE parece ligada a la existencia en esta zona de una contaminación minera previa al vertido, si bien éste puede haber aumentado la contaminación del área.

Los bajos valores de pH producidos por la contaminación minera hacen que las REE puedan permanecer en disolución, al disminuir los procesos de adsorción superficial, y tengan un comportamiento similar a los metales característicos de este tipo de contaminación (Cd, Mn, Zn, etc.).

El modelo de distribución normalizado respecto a NASC de las muestras con mayores concentraciones de REE, presenta la forma convexa típica de aguas ácidas, con un enriquecimiento de las MREE sobre las HREE y LREE. El resto de las muestras no presenta un patrón claramente definido debido a que las MREE, y sobre todo las HREE

están frecuentemente por debajo del límite de detección.

Referencias

Aström, M. (2001). *Chemical Geology*, 175, 249-258.

Ayora, C. Bernet, O, Bolzicco, J., Carreira, J., Doménech, C., Cerón, J.C., Fernández, I., Gomez, P., Jaén, M., Mantecón, R., Manzano, M., Martín Machuca, M., Mediavilla, C., Moreno, L., Navarrete, P. y Salvany, J.M. (2001). *Boletín Geológico y Minero*, 112, 69-92.

Brookins, D.G. (1989). *Geochemistry and mineralogy of rare earth elements* (B.R. Lipin y G.A. Mckay, Eds.). *Reviews in Mineralogy* 21, 201-225.

Cabrera, F., Toca, C.G., Diaz, E. y Arambarri, P. (1984). *Water Research*, 18,1469-1482.

Dia, A., Gruau, G., Oliví-Lauquet, G., Riou, C., Molénat, J. y Curmi, P. (2000). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64, 4131-4151.

Fernández, I., Olías, M., Cerón, J.C. y De la Rosa, J. (2004). *Environmental Geology*, in press.

Gimeno, M.J., Auqué, L.F. y Nordstrom, D.K. (2000). *Chemical Geology*, 165, 167-180.

Jonannesson, K.H., Stetzenbach, K.J. y Hodge, V.F. (1997). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61, 3605-3618.

Leybourne, M.I., Goodfellow, W.D., Boyle, D.R. y Hall, G.M. (2000). *Applied Geochemistry*, 15, 695-723.

Manzano, M., Ayora, C., Domenech, C., Navarrete, P., Garralon, A. y Turrero, M.J. (1999). *Science of the Total Environment*, 242, 189-209.

Stille, P., Gauthier-Lafaye, F., Jensen, K.A., Salah, S., Bracke, G., Ewing, R.C., Louvat, D. y Million, D. (2003). *Chemical Geology*, 198, 289-304.

Taylor S.R. y McLennan S.M. (1985). *The continental crust: its composition and evolution*. Blackwell Scientific Publications, 312 p.

Worrall, F. y Pearson, D.G. (2001). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65, 3027-3040.