

## DISTRIBUCION DE TIERRAS RARAS EN SOLUCIONES Y COLOIDES DE UN SISTEMA NATURAL DE AGUAS ACIDAS (ARROYO DEL VAL, ZARAGOZA)

L. F. Auqué \*, J. M. Tena \*, M. J. Gimeno \*\*, J. Mandado \*, A. Zamora \* y P. L. López Julián \*

### RESUMEN

El Arroyo del Val (provincia de Zaragoza) constituye un curso de aguas ácidas de origen natural, generadas por el lavado de los materiales paleozoicos que atraviesa (Formación Bádenas), ricos en sulfuros metálicos dispersos. En los puntos de confluencia de este arroyo con afluentes de aguas neutras-alcálinas se producen espectaculares procesos de floculación de coloides ricos en aluminio y hierro que tapizan el fondo del arroyo. En este trabajo se presentan los primeros resultados obtenidos sobre las concentraciones de tierras raras (REE) de estas aguas ácidas (en muestras filtradas a través de mallas de 0,1  $\mu\text{m}$ ) y en los coloides asociados.

Las pautas de tierras raras (normalizadas frente a NASC) de las aguas ácidas analizadas presentan globalmente un enriquecimiento relativo de las tierras raras pesadas (HREE) respecto a las ligeras (LREE), con relaciones  $\text{Lu}_n/\text{La}_n \approx 2$ . No obstante, lo más llamativo de estas pautas es el considerable enriquecimiento en las tierras raras intermedias (IREE) representadas por Eu, Gd y Tb. Ello provoca que, en detalle, las pautas obtenidas para estas aguas puedan caracterizarse por un enriquecimiento en las tierras raras más pesadas desde La a Gd y por un empobrecimiento, también respecto a las más pesadas, entre Gd y Lu.

Los contenidos de REE de los geles analizados son considerablemente superiores a los determinados en las aguas, presentando enriquecimientos de hasta tres y cuatro órdenes de magnitud. Las pautas de REE obtenidas para estos geles, tomados en distintos puntos del curso del Arroyo del Val, son considerablemente diferentes. La del coloide muestreado en el mismo punto que las aguas analizadas es similar a la de las soluciones, con una marcada convexidad para los IREE; la del otro gel, tomado aguas abajo respecto al anterior, presenta un perfil mucho más plano aunque todavía ligeramente convexo para los IREE.

Aparentemente, el proceso de floculación coloidal observado en la primera confluencia del Arroyo del Val con un afluente de aguas neutras provoca una considerable disminución de las REE transportadas por las aguas ácidas (hasta un 50 %). Y en ese punto, el coloide floculado presenta un enriquecimiento relativo en HREE respecto al observado en las aguas antes y en el punto de floculación.

**Palabras clave:** *Tierras raras, aguas ácidas, floculación, coloides.*

### ABSTRACT

Acidic waters of the «Arroyo del Val» stream are naturally generated by oxidation of sulfide minerals dispersed in the sedimentary materials of the drainage basin. Mixing of this acidic stream with neutral-alkaline tributaries yields spectacular iron and aluminium rich flocculants that precipitate at the confluences. Previous analysis of rare earth element (REE) concentrations of some 0.1  $\mu\text{m}$ -filtered water samples and colloids are shown.

The shale-normalized REE patterns of acidic waters show significant HREE enrichments in terms of  $\text{Lu}_n/\text{La}_n (\approx 2)$  and they are typically enriched in the intermediate REEs (IREEs, Eu-Gd-Tb). So, in detail, these patterns are characterized by HREE enrichments between La and Gd and HREE depletions between Gd and Lu.

\* Area de Petrología y Geoquímica. Departamento de Geología. Facultad de Ciencias. Universidad de Zaragoza. 50009 Zaragoza (España).

\*\* Unidad de Seguridad de Emplazamientos. CIEMAT. Avda. Complutense, 22. 28040 Madrid.

The REE contents of two colloid samples are enriched by  $10^3$ - $10^4$  relative to acidic waters. Different REE patterns were found in these colloids, sampled at different distances from head of Arroyo del Val stream. Colloid sampled between the acidic waters analysed (CV-1) shows a very similar REE pattern to those of the waters. The REE composition normalized to shale of second colloid sample (CV-2), collected down stream, has a flatter profile although it is still slightly convex.

Significant REE removal (about 50 %) caused by colloid coagulation is observed at the confluence and mixing point of the Arroyo del Val acidic waters with the first alkaline tributary. At this point the CV-1 colloid sample shows HREE enrichment relative to acidic waters.

**Key words:** REE, acidic waters, coagulation process, colloids.

## Introducción

El estudio del comportamiento geoquímico de las tierras raras en diversos medios acuosos naturales constituye un tema de creciente interés y sobre el que hasta hace poco tiempo existían escasas referencias, debido a las muy bajas concentraciones con las que se presentan y las subsiguientes dificultades analíticas. No obstante, la reciente incorporación del ICP-MS como metodología analítica relativamente asequible ha permitido una más rápida, fiable y cómoda determinación de estos elementos en disolución.

Los trabajos sobre contenidos y pautas de distribución de tierras raras en disolución abarcan ya una amplia variedad de ambientes: sistemas hidrotermales (p. ej., Michard y Albarede, 1986), aguas marinas (Elderfield y Greaves, 1982), aguas superficiales (ríos, Elderfield *et al.*, 1990), aguas ácidas (Fee *et al.*, 1992), etc. Sin embargo, todavía existen considerables lagunas en cuestiones no sólo conceptuales sino incluso metodológicas, tal como se pone de manifiesto en los escasos intentos de sistematización de los contenidos y pautas de estos elementos en distintos medios (p. ej., Michard, 1989; Elderfield *et al.*, 1990).

El sistema geoquímico constituido por el Arroyo del Val (provincia de Zaragoza) corresponde a un curso superficial de aguas ácidas por lavado de los materiales paleozoicos que atraviesa (Formación Bádenas, constituida fundamentalmente por materiales lutíticos con abundantes sulfuros metálicos dispersos y frecuentes formas noduliformes ricas también en elementos metálicos), y con sucesivos aportes de tributarios de aguas neutras que basifican progresivamente las aguas del arroyo principal. En los puntos de confluencia de estos afluentes con el Arroyo del Val se produce un proceso de mezcla con una masiva floculación de coloides de aspecto lechoso.

Las pautas y características geoquímicas de este sistema han sido estudiadas recientemente por Gimeno

(1991) y Gimeno *et al.* (1991), analizando distintos aspectos sobre la especiación de algunos elementos menores (Fe y Al) y sobre la evolución de los estados de saturación de las soluciones involucradas tanto en los procesos puntuales de mezcla como en el conjunto general del sistema. Los resultados obtenidos han permitido constatar las peculiaridades de este sistema y lo adecuado de su utilización como análogo natural para el estudio de distintos tipos de procesos.

Uno de los posibles aspectos de interés es el análisis del comportamiento y evolución de las tierras raras en estas soluciones acuosas, estudio que se ve favorecido y delimitado por las propias características del medio, en cuanto que:

— Se trata de un sistema inicialmente ácido, de baja temperatura y, a priori, capaz de transportar y/o movilizar una importante concentración de estos elementos.

— La presencia de coloides permite analizar su influencia en el comportamiento de las tierras raras, tanto en su capacidad de transporte como de fijación, cuando se producen los fenómenos de floculación.

A continuación se presentan los primeros resultados obtenidos en una evaluación realizada sobre muestras seleccionadas representativas de soluciones acuosas y de coloides, en orden a establecer las posibilidades del sistema para el estudio del comportamiento de estos elementos.

## Metodología

Las muestras acuosas seleccionadas para el análisis de tierras raras se sitúan en la parte alta del curso del Arroyo del Val, junto al primer punto de confluencia con un tributario de carácter neutro y con floculación masiva de coloides. La muestra W-16 corresponde al Arroyo del Val, unos metros antes de este punto de confluencia; la W-15 fue tomada en la zona de máxima floculación coloidal, una vez producida la mezcla de las soluciones transportadas por los arroyos.

Una de las muestras de geles, la CV-1, corresponde al denso floculado que tapiza el fondo del arroyo en el punto de mezcla del que proceden las muestras acuosas. La otra muestra, CV-2, fue tomada en otro punto de la mezcla de aguas ácidas y neutras, aguas abajo respecto a la localización de la muestra CV-1.

El muestreo realizado para el análisis de tierras raras se inscribe dentro de otro más amplio, en el que fueron tomadas muestras para la determinación de elementos mayores y menores de las aguas de este sistema. En cada punto de muestreo se procedió a la determinación in situ de pH, Eh, temperatura y conductividad: los tres primeros fueron determinados con un pH-Eh-metro digital portátil, modelo HI 8424 con microprocesador, electrodo de pH, sonda de temperatura y electrodo de Pt-Ag-ClAg para la determinación potenciométrica del Eh; la conductividad fue determinada con un conductímetro digital LTH ELECTRONICS, modelo DPC2, con célula de K = 1, electrodo de la misma marca, modelo CMC5/10/T/K, con compensación automática de temperatura. La metodología general de desmuestre y análisis para elementos mayores y menores puede verse en Gimeno (1991) o Gimeno *et al.* (1991).

Las alícuotas tomadas para la determinación de tierras raras fueron filtradas mediante una bomba neumática ANTLIA, modelo SP 050/2 con tres portafiltras de idéntica marca y modelo FP050/0, todo ello construido en policarbonato. Para esta operación se utilizaron filtros de 2, 0,45 y 0,1 µm sucesivamente dispuestos. La muestra filtrada se almacenó en botes de polietileno de 100 ml., previamente lavados, homogeneizados en soluciones de ácido nítrico ultrapuro durante varios días, enjuagados posteriormente con agua bidestilada y secados en corriente de aire. Las alícuotas así tomadas se acidificaron con ácido nítrico ultrapuro hasta pH < 1.

Las muestras fueron enviadas al laboratorio y analizadas mediante ICP-MS, con los límites de detección señalados en la tabla 1. En esa misma tabla se indican las concentraciones de tierras raras determinadas en las distintas muestras, tanto sólidas como líquidas, y para estas últimas las determinaciones de campo realizadas en los puntos de muestreo. Las determinaciones analíticas de elementos metálicos en muestras de agua (filtradas y acidificadas) y coloides, a las que se hace referencia en la tabla 2, fueron realizadas mediante ICP. En esa misma tabla se incluyen algunos datos composicionales de los geles analizados mediante Microscopía Electrónica de Barrido.

**Concentraciones y pautas de tierras raras en las soluciones ácidas**

En la figura 1 se han representado los contenidos en estos elementos normalizados frente a NASC (North American Shale Composite; Haskin *et al.*, 1968; Gromet *et al.*, 1984) para las dos muestras analizadas. Y para obtener una fácil visualización de las magnitudes de estos resultados dentro de la amplia diversidad de medios acuosos naturales, se han representado asimismo las pautas típicas de estos elementos obtenidas por otros autores en distintos tipos de ambientes: agua de mar (datos de Elderfield y Greaves, 1982), aguas de dos ríos (tomadas de la revisión de Elderfield *et al.*, 1990), aguas ácidas del Lago Tyrrel (Australia; Fee *et al.*, 1992) y aguas ácidas del sistema geotermal de Valles Caldera (Michard, 1989).

Como puede apreciarse, las concentraciones de tierras raras determinadas en las soluciones del Arroyo del Val son considerablemente importantes, hasta cuatro órdenes de magnitud superiores respecto a los contenidos característicos de un agua de mar y

Tabla 1.—Contenidos de tierras raras determinados en las aguas ácidas y en los coloides del Arroyo del Val (provincia de Zaragoza). Concentraciones y límites de detección del ICP-MS expresados en ppm.

	Límites de detección		Aguas		Coloides	
	Aguas	Coloides	W-15	W-16	CV-1	CV-2
La .....	1 · 10 <sup>-4</sup>	0,10	0,0056	0,0119	10,40	4,80
Ce .....	1 · 10 <sup>-4</sup>	0,10	0,0195	0,0345	41,50	11,00
Pr .....	1 · 10 <sup>-4</sup>	0,10	0,0033	0,006	7,70	1,30
Nd .....	1 · 10 <sup>-4</sup>	0,10	0,0195	0,0359	48,60	5,90
Sm .....	1 · 10 <sup>-4</sup>	0,10	0,0067	0,0117	19,30	1,80
Eu .....	5 · 10 <sup>-5</sup>	0,05	0,0019	0,0034	5,83	0,42
Gd .....	1 · 10 <sup>-4</sup>	0,10	0,0095	0,0174	27,60	2,00
Tb .....	1 · 10 <sup>-4</sup>	0,10	0,0013	0,0022	4,00	0,30
Dy .....	1 · 10 <sup>-4</sup>	0,10	0,0056	0,0101	19,90	1,70
Ho .....	5 · 10 <sup>-5</sup>	0,05	0,00093	0,00167	3,06	0,31
Er .....	1 · 10 <sup>-4</sup>	0,10	0,0024	0,0039	7,20	1,10
Tm .....	1 · 10 <sup>-4</sup>	0,10	0,0002	0,0004	0,90	0,10
Yb .....	1 · 10 <sup>-4</sup>	0,10	0,0014	0,0024	5,20	1,40
Lu .....	5 · 10 <sup>-5</sup>	0,05	0,00017	0,00034	0,60	<0,05

		W-15	W-16
Datos de campo para las muestras acuosas	Temp. (°C)	21,30	21,50
	pH	4,55	3,32
	Eh (mV)	465,20	538,60
	Cond. (µS)	672,00	839,00

hasta tres respecto a aguas típicas de corrientes superficiales de carácter neutro-básico. Asimismo, estos contenidos son superiores a los determinados en casi todos los sistemas geotermales analizados por Michard (1989) tanto en ambientes continentales como en zonas de dorsal oceánica.

Los únicos sistemas con rangos de concentración parangonables o superiores a los determinados en el Arroyo del Val corresponden a medios también de aguas típicamente ácidas (con valores de pH entre 1,5 y 4,0) tanto de baja (muestras del Lago Tyrrell) como de alta temperatura (ejemplo de Valles Caldera; fig. 1). Hecho que, indirectamente y a grandes rasgos, viene a corroborar que los contenidos en tierras raras de las soluciones naturales se encuentran condicionados fundamentalmente por el pH, siendo considerablemente menos sensibles a las condiciones de temperatura o al tipo de materiales encajantes en contacto con las mismas (Michard, 1989).

Las pautas de tierras raras obtenidas para las aguas ácidas del Arroyo del Val (fig. 1 o fig. 3A) presentan, globalmente, un enriquecimiento en las tierras

raras pesadas (HREE en la bibliografía anglosajona) respecto a las ligeras (LREE): las relaciones de los valores normalizados de Lu y La ( $Lu_n/La_n$ ) son para las dos muestras consideradas superiores a la unidad (2,02 para la muestra W-15 y 1,9 para la W-16). Pero quizás lo más destacable de las pautas obtenidas sea la marcada convexidad definida por los valores de las tierras raras intermedias (IREE), Eu-Gd-Tb, que se traduce en la existencia de unos enriquecimientos relativos para estos elementos; considerando los datos normalizados, los valores para los IREE son 5 a 10 veces superiores respecto a los obtenidos para el La y 3,5 a 5 veces mayores que los del Lu.

Los empobrecimientos observados para los LREE respecto al Gd son siempre mayores que los de HREE respecto a ese mismo elemento; o dicho de otra manera, la pauta obtenida para estas aguas ácidas viene definida por un enriquecimiento en las tierras raras más pesadas desde La a Gd y por un empobrecimiento, también respecto a las más pesadas, de Gd a Lu.

Este tipo de pautas, con marcados enriquecimientos en IREE han sido encontradas en trabajos realizados sobre aguas fluviales, tanto en muestras groseramente filtradas ( $> 1 \mu m$ ; Hoyle *et al.*, 1984) como en muestras filtradas a través de mallas de  $0,4 \mu m$  (Elderfield *et al.*, 1990). Sin embargo, y hasta donde conocen los autores del presente trabajo, este tipo de pauta no había sido señalado en muestras filtradas a través de mallas de  $0,1 \mu m$ .

En las dos pautas de tierras raras analizadas para este sistema no se aprecian anomalías respecto a Ce o Eu, elementos que pueden presentarse en distintos estados de oxidación (el europio como  $Eu^{2+}$  o  $Eu^{3+}$  y el cerio como  $Ce^{3+}$  o  $Ce^{4+}$ ). Ello implica que en las condiciones existentes en el Arroyo del Val ambos elementos se encuentran en el estado trivalente, valencia común al resto de tierras raras, sin producirse fraccionamientos relativos o anomalías en la pauta obtenida.

### Concentraciones y pautas de tierras raras en los coloides

Estudios previos sobre los elementos metálicos asociados a las fases coloidales que floculan en el Arroyo del Val (Gimeno, 1991) ponían de manifiesto la existencia de unas concentraciones muy elevadas de Fe y Al en los mismos. Análisis posteriores realizados mediante Microscopía Electrónica de Barrido (tabla 2) confirman esta preponderancia, destacando además la existencia de elevadas concentraciones de S y Si. Este hecho parece indicar que los coloides asociados a este sistema están constituidos por oxihidróxidos y sulfatos básicos de Al y Fe así

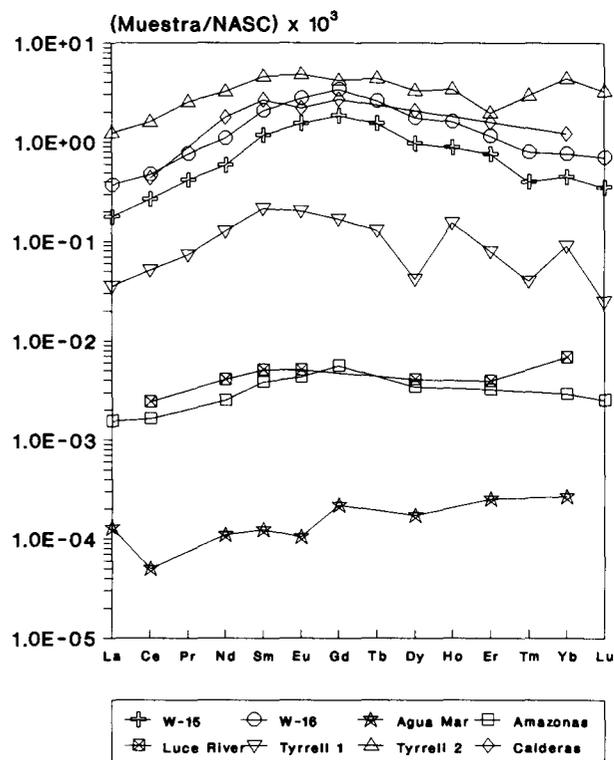


Fig. 1.—Modelos de distribución de tierras raras (normalizados frente a NASC) obtenidos en las soluciones ácidas del Arroyo del Val (muestra W-15 y W-16) y comparados con los correspondientes a otros medios acuosos naturales (ver texto).

como por silicatos hidratados de aluminio, amorfos. Fases que, por otro lado, son las más comúnmente encontradas en sistemas de características análogas a las del que nos ocupa (véase Gimeno, 1991, para una completa revisión bibliográfica del tema).

Los resultados numéricos obtenidos para los geles analizados pueden verse en la tabla 1 y las pautas obtenidas se han representado gráficamente en las figuras 2 y 3A, también como valores normalizados respecto a NASC. Inicialmente son destacables las considerables diferencias cuantitativas y cualitativas existentes entre las dos muestras analizadas. Las concentraciones totales de REE son apreciablemente mayores en la muestra CV-1, tomada en el mismo punto que la muestra acuosa W-15. La pauta obtenida para esta muestra presenta un enriquecimiento neto en HREE ( $La_n/Lu_n = 0,52$ ) pero además, y como ocurría en las muestras acuosas, presenta una evidente convexidad centrada en los IREE (Eu-Gd-Tb).

La muestra CV-2 presenta unos contenidos de REE considerablemente menores que la anterior (ta-

Tabla 2.—Comparación de los contenidos en algunos elementos metálicos de las aguas ácidas y coloides del Arroyo del Val (según datos de Gimeno, 1991; expresados en ppm.) y resultados de algunas de las determinaciones realizadas sobre los coloides mediante MEB, expresados en % (línea  $K_{\alpha}$ )

	Concentración en aguas ácidas (ppm.) *	Concentración en coloides	Análisis mediante M.E.B.				
			Puntos analizados (%)				
Al	4,99-24,5	> 5 %	Fe	29,8	25,9	13,0	26,7
Fe	0,15-5,49	3.000,0-7.000,0	Mn	0,5	0,9	0,0	0,9
Pb	< 0,04	180,0-225,0	Al	18,4	16,6	5,6	16,7
Cu	< 0,05	45,0-225,0	Si	1,2	7,4	6,6	1,4
Zn	0,35-0,73	60,0-1.000,0	S	10,6	6,4	20,3	11,8
Co	< 0,05-0,24	4,5-21,0	K	0,0	1,3	3,1	1,0
Mn	0,99-2,38	10,0-51,0	Mg	0,0	0,0	8,3	0,0
Cd	< 0,01	6,0-8,0	Ca	0,3	0,5	0,1	0,6

\* Rangos establecidos a partir de 14 determinaciones analíticas en aguas ácidas (pH < 5) a lo largo de todo el curso del Arroyo del Val.

bla 1) y la pauta de evolución de estos elementos sólo se asemeja muy esquemáticamente a la obtenida para la muestra CV-1: la relación LREE/HREE ( $Ce_n/Yb_n = 0,33$ ) sigue siendo menor de la unidad, pero la convexidad asociada a los IREE se encuentra mucho menos desarrollada, casi desapareciendo como tal. El enriquecimiento a favor de los términos más pesados entre La y Gd-Tb es mucho menos marcado y el empobrecimiento entre estos últimos y Lu ya no es tan evidente, produciéndose algunas variaciones anómalas en Er, Tm o Yb, respecto a las pautas definidas en la muestra CV-1 (fig. 3A).

Lo cierto es que en la bibliografía disponible sobre el comportamiento geoquímico de los REE en sistemas naturales existen tan pocas referencias sobre las pautas y contenidos de estos elementos en fases coloidales que no permiten una adecuada comparación de los datos obtenidos en este sistema. No obstante, la extrapolación de determinados resultados parciales presentados en algunos estudios de la bibliografía consultada pueden servir de referencia en nuestro caso.

Pautas como las obtenidas para las fases coloidales del Arroyo del Val, con enriquecimientos más o menos marcados en los IREE, han sido señaladas, por ejemplo, en las películas de oxihidróxidos de Fe y Mn que tapizan partículas carbonatadas o en los restos e impurezas aluminosilicatadas que se asocian a materiales carbonatados en medios marinos (p. ej., Palmer, 1985). Los datos presentados por Banner *et al.* (1988) sobre las pautas de REE obtenidas en calizas y dolomías ricas en minerales arcillosos y óxidos de hierro también presentan este tipo de modelo de evolución.

Teniendo presente que las pautas en este tipo de

materiales carbonatados «impuros» pueden corresponder hasta en un 90 % a estas impurezas (los contenidos de REE asociados a la red del mineral carbonatado correspondiente son mínimos; Parekh *et al.*, 1977; Palmer, 1985), podemos considerarlas como representativas de modelos asociados a fases amorfas y/o arcillosas. A efectos comparativos, en la figura 2 se representan las pautas de REE definidas para estas fases a partir de los datos de Palmer (1985) para una película de oxihidróxidos de Fe-Mn, así como algunas de las obtenidas por Banner *et al.* (1988) para carbonatos arcillosos.

Si analizamos el conjunto de datos presentados en la figura 2 puede observarse que tanto los contenidos como las pautas observadas en estos ejemplos bibliográficos se aproximan localmente a las correspondientes a los dos geles analizados en este trabajo; no obstante, son evidentes las diferencias que pueden llegar a establecerse entre las pautas comparadas. Diferencias que, lógicamente y para los ejemplos bibliográficos considerados, son fácilmente explicables teniendo presente los distintos medios de los que proceden, las diferentes condiciones subyacentes y la diversidad de materiales que bajo un nombre genérico se están englobando en la comparación.

Sin embargo, lo que resulta también patente es que las diferencias entre los datos bibliográficos manejados son tan importantes como las obtenidas en dos situaciones evolutivas distintas de un único sistema, como es el caso del Arroyo del Val. Este hecho manifiesta indudablemente la presencia de importantes cambios en la concentración y fraccionamiento de las tierras raras entre dos diferentes estadios espaciales y/o temporales dentro de la evolución geoquímica del sistema.

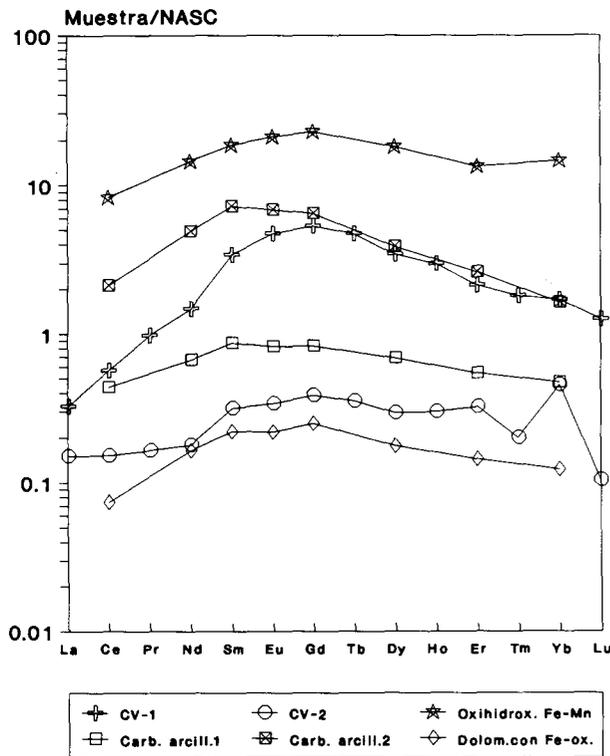


Fig. 2.—Modelos de distribución de tierras raras (normalizados frente a NASC) obtenidos en los coloides floculados en el curso del Arroyo del Val (muestras CV-1 y CV-2), comparados con los obtenidos por otros autores en distintos tipos de materiales con anomalías relativas en IREE (ver texto).

### Discusión de resultados

Analizando comparativamente la información obtenida, destaca en primer lugar el enorme enriquecimiento en tierras raras en los coloides respecto de los contenidos determinados en las soluciones a las que se asocian (fig. 3A). Estos enriquecimientos pueden suponer variaciones de varios órdenes de magnitud, entre  $10^3$  y  $10^4$ , muy similares a los observados por Gimeno (1991) respecto a algunos elementos metálicos (tabla 2) como Fe, Pb, Cu o Zn, y que manifiestan la efectividad que tienen los procesos de superficie relacionados con la floculación coloidal en la extracción de estos elementos de la solución.

Si consideramos las concentraciones de REE determinadas en las dos soluciones analizadas y teniendo en cuenta su situación en el sistema estudiado (la muestra W-16 tomada poco antes de que se produzca un proceso de floculación coloidal en el Arroyo del Val y la W-15 tomada tan sólo unos metros más adelante, pero una vez que el fenómeno de flocula-

ción ha tenido lugar), puede evidenciarse la efectividad de este proceso de coagulación coloidal en la extracción de los REE transportados por las aguas. Tomando como referencia los contenidos en REE de la muestra W-16 puede calcularse fácilmente que este proceso de extracción supone reducciones en la carga transportada por las aguas de hasta un 50 % (tabla 1).

Estas observaciones coinciden con las realizadas en medios de estuario, donde los procesos de coagulación coloidal producidos durante la mezcla de aguas dulces y marinas dan lugar a una considerable extracción de REE de la solución (p. ej., Hoyle *et al.*, 1984; Elderfield *et al.*, 1990).

Ligado al proceso anteriormente descrito se encuentra una cuestión de considerable interés metodológico y conceptual como es el origen real de la pauta de REE obtenida en estas aguas ácidas. Elderfield *et al.* (1990) consideran que la filtración a través de mallas de  $0,4 \mu\text{m}$  es suficiente para eliminar la materia en suspensión y por tanto la posible aportación de este material a la pauta de tierras raras obtenida en un análisis de muestras acuosas. No obstante, estos autores señalan que la pauta de REE obtenida de la muestra así filtrada es la suma de dos contribuciones diferenciadas: por un lado, la correspondiente a los REE en disolución verdadera; y por otro, la de los REE asociados a fases coloidales que todavía atraviesan ese tamaño de poro.

Anteriormente se ha indicado que pautas como las obtenidas para las aguas ácidas de este sistema no habían sido descritas utilizando una estrategia de filtración con mallas de  $0,1 \mu\text{m}$ . Pese a ser un tamaño de poro considerablemente más fino, las pautas de estas soluciones presentan una morfología o modelo sospechosamente similar a la del coloide que flocula en este mismo punto del sistema (muestra CV-1; fig. 3A); y eso, lógicamente, induce a considerar la posibilidad de que las pautas de las muestras acuosas estudiadas sean el reflejo de una proporción más o menos importante de fases coloidales ya existentes en el tramo de donde procede la muestra W-16 y que han atravesado el filtro de  $0,1 \mu\text{m}$  utilizado, en vez de corresponder a la fracción de REE en solución verdadera.

Sea como fuere, lo que resulta evidente es que el fenómeno de floculación coloidal supone una extracción muy considerable de los REE transportados por las aguas del Arroyo del Val. Esta extracción de hasta un 50 % de los contenidos de estos elementos entre las muestras W-16 y W-15 no produce aparentemente una modificación en los tipos de pautas definidas: los modelos morfológicos (siempre normalizados a NASC) de esas dos muestras son casi idénticos, diferenciados únicamente por la menor concentración obtenida en la muestra W-15.

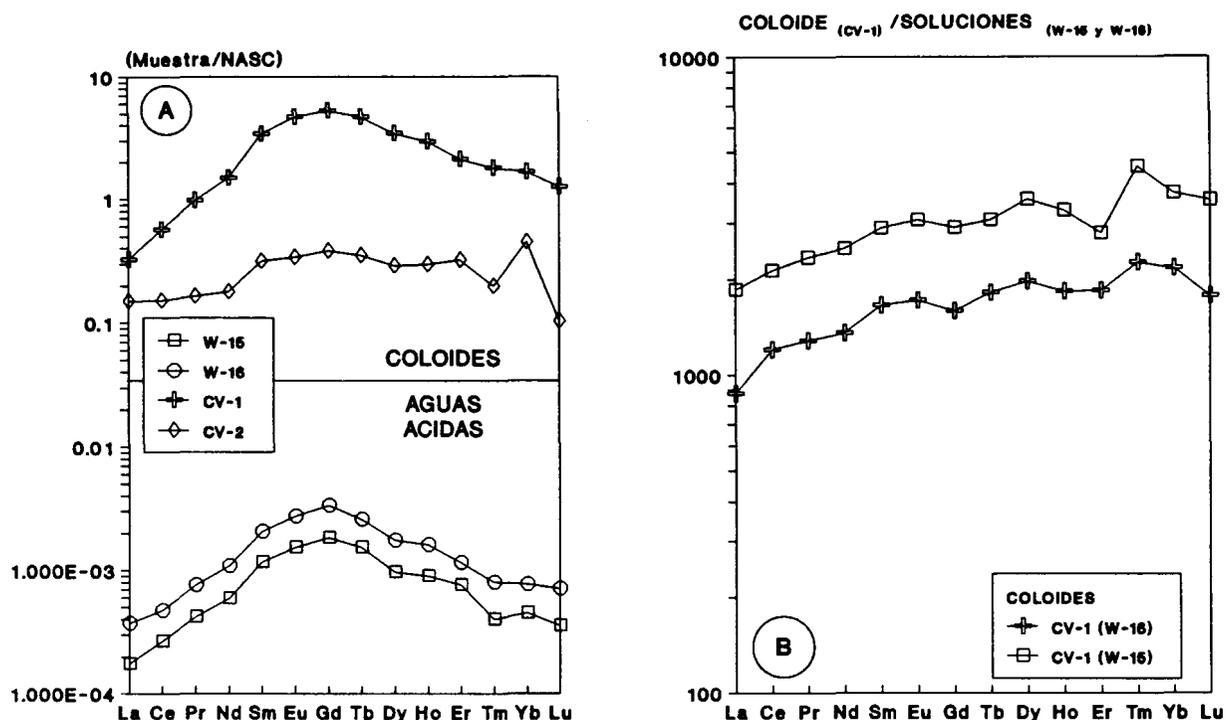


Fig. 3.—A: Comparación de la distribución de tierras raras obtenidas en las muestras de aguas ácidas y coloides analizadas en el Arroyo del Val. B: Pautas en la distribución de tierras raras calculadas normalizando la distribución obtenida en el coloide CV-1 frente a las de las dos soluciones acuosas (W-15 y W-16) a las que se asocia.

Este hecho es coherente con la pauta obtenida para el gel tomado en esas zonas de floculación (muestra CV-1), con un modelo aparentemente idéntico al de las aguas a las que se asocia. No obstante, si analizamos la relación normalizada de las pautas definidas para ese coloide respecto a las muestras acuosas W-15 y W-16 (pauta de REE en el coloide respecto a las pautas en las aguas, COLOIDE/SOLUCIONES) puede apreciarse (fig. 3B) cómo el proceso de floculación supone un enriquecimiento neto en la fase coloidal de las tierras raras pesadas, con valores LREE/HREE claramente inferiores a la unidad (en el caso concreto de muestras presentadas en la figura 3B, los valores  $Ce_n/Yb_n$  son de 0,55-0,57).

Es decir, la floculación coloidal parece suponer no sólo una extracción proporcional a la pauta inicial de los REE transportados en las soluciones ácidas como aparentemente podría deducirse de los similares modelos obtenidos para las dos soluciones analizadas (fig. 3A), sino que también es responsable de un cierto grado de fraccionamiento entre LREE y HREE. Fraccionamiento que, de ser progresivamente efectivo a lo largo del curso del arroyo, podría explicar la obtención de pautas más diferenciadas como la observada en el gel CV-2.

Lógicamente la confirmación y valoración cuanti-

tativa de esta posible evolución requiere un estudio más detallado, abarcando un mayor número de muestras a lo largo del Arroyo del Val, actualmente en vías de realización.

## Conclusiones

Las soluciones ácidas del Arroyo del Val transportan una proporción muy elevada de tierras raras, con concentraciones únicamente comparables a las encontradas en otros sistemas acuosos naturales con características análogas de elevada acidez en las aguas. Las muestras filtradas a través de mallas de  $0,1 \mu\text{m}$  presentan una pauta definida por un incremento neto de las tierras raras pesadas (LREE/HREE  $< 1$ ) y un considerablemente marcado enriquecimiento relativo en las tierras raras intermedias (IREE). Estas características se traducen en la existencia de dos subpautas opuestas: un enriquecimiento desde La a Gd y un empobrecimiento desde Gd a Lu respecto a las tierras raras más pesadas de cada intervalo.

Los contenidos de REE determinados en los gels analizados llegan a ser  $10^3$ - $10^4$  veces mayores que los determinados en las aguas, enriquecimientos similares a los observados para algunos elementos metáli-

cos (Fe, Cu, Pb, etc.) en anteriores trabajos (Gimeno, 1991).

Las pautas de REE descritas para estos dos geles presentan una considerable variabilidad. La del coloide asociado a las soluciones analizadas (muestra CV-1) muestra un modelo de pauta similar al descrito para las soluciones acuosas. Sin embargo, la del coloide tomado aguas abajo (muestra CV-2) presenta considerables diferencias (fig. 3A).

Considerando la situación espacial de las muestras W-15, W-16 y CV-1 puede evidenciarse que el proceso de floculación coloidal supone una importante extracción de tierras raras de la solución que las transporta (siempre teniendo en cuenta que este transporte se realiza tanto en solución verdadera como, posiblemente con mayor incidencia, asociado a micelas coloidales). Además, y para ese punto concreto del sistema, la presencia de este fenómeno de floculación induce a un enriquecimiento en HREE de las fases coloidales floculadas respecto a las aguas a las que se asocian.

Inicialmente, y a modo de hipótesis, podría considerarse que las pautas típicas de las soluciones antes de que sean efectivos los procesos de floculación coloidal (p. ej., la de la muestra W-16) en la cabecera del Arroyo del Val y con los valores de pH más ácidos de todo el sistema (Gimeno, 1991; Gimeno *et al.*, 1991), provienen de la interacción de estas aguas con los materiales lutíticos y arcillosos constituyentes fundamentales de la litología atravesada por el arroyo, y con las importantes cantidades de óxidos, oxihidróxidos y mineralizaciones dispersas en los mismos. Fases en las que se han definido (bibliográficamente) enriquecimientos en IREE similares a los encontrados en las soluciones acuosas.

Las pautas obtenidas para la muestra coloidal (CV-1) que flocula en el punto de muestreo de las soluciones acuosas reproducen el modelo obtenido para las mismas, aunque en detalle existe un enriquecimiento relativo de HREE en el gel. Este hecho, junto con las mencionadas diferencias obtenidas en la pauta de la segunda muestra coloidal analizada, permite suponer que la evolución posterior al punto fundamentalmente muestreado de las aguas del Arroyo del Val está sujeta a variaciones adicionales posiblemente condicionadas por los sucesivos procesos de mezcla y floculación que se producen a lo largo de su curso, con la subsiguiente basificación de las soluciones.

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido realizado dentro del Proyecto P CB-8/90 financiado por el Consejo Asesor de Investigación (CONAI) de la Diputación General de Aragón.

## Referencias

- Banner, J. L.; Hanson, G. N. y Meyers, W. J. (1988). Rare earth element and Nd isotopic variations in regionally extensive dolomites from the Burlington-Keokuk Formation (Mississippian): Implications for REE mobility during carbonate diagenesis. *J. Sediment. Petrol.*, 58, 415-432.
- Elderfield, H.; Upstill-Goddard, R. y Sholkovitz, E. R. (1990). The rare earth elements in rivers, estuaries and coastal seas and their significance to the composition of ocean waters. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54, 971-991.
- Elderfield, H. y Greaves, M. J. (1982). The rare earth elements in seawater. *Nature*, 296, 214-219.
- Fee, J. A.; Gaudette, H. E.; Berry Lyons, W. y Long, D. T. (1992). Rare-earth element distribution in Lake Tyrrell groundwaters, Victoria, Australia. *Chem. Geol.*, 96, 67-93.
- Gimeno, M. J. (1991). *Ambiente geológico y caracterización del sistema geoquímico «Arroyo del Val»: relaciones entre fases minerales y especies en disolución*. Tesis de Licenciatura, Univ. de Zaragoza, 184 págs. (Inédita).
- Gimeno, M. J.; Tena, J. M.; Auqué, L. F. y Mandado, J. (1991). Análisis comparativo de códigos de especiación-solubilidad en el sistema geoquímico «Arroyo del Val» (Zaragoza). *IV Congreso de Geoquímica de España*. Tomo II, 687-698.
- Gromet, L. P.; Dymek, R. F.; Haskin, L. A. y Korotev, R. L. (1984). The «North American Shale Composite»: its compilation, major and trace element characteristics. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48, 2469-2482.
- Haskin, L. A.; Frey, F. A.; Schmitt, R. A. y Smith, R. H. (1966). Meteoric, solar and terrestrial rare earth distributions. *Phys. Chem. Earth*, 7, 167-321.
- Hoyle, J.; Elderfield, H.; Gledhill, A. y Greaves, M. (1984). The behaviour of the rare earth elements during mixing of river and sea waters. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48, 143-149.
- Michard, A. (1989). Rare earth element systematics in hydrothermal fluids. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53, 745-750.
- Michard, A. y Albarède, F. (1986). The REE content of some hydrothermal fluids. *Chem. Geol.*, 55, 51-60.
- Palmer, M. R. (1985). Rare earth elements in foraminifera tests. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 73, 285-298.
- Parekh, P. P.; Moller, P.; Dulski, P. y Bausch, W. M. (1977). Distribution of trace elements between carbonate and non-carbonate phases of limestone. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 34, 39-50.

Recibido el 13 de enero de 1993  
Aceptado el 27 de abril de 1993